ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE

UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
JUN 5 '52

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
L. EBERT G. F. HÜTTIG F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. GALINOVSKY

83. BAND, 2. HEFT
MIT 50 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN AM 15. APRIL 1952)

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1952

Mh. Chem.

Die Österreichische Akademie der Wissenschaften
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse
Sitzungstage: 24. IV., 8. V., 5. u. 19. VI. 1952

Monatshefte für Chemie

1. Die Zeitschrift erscheint in einzelnen Heften, am 15. jeden Monats gerader Zahl; die während eines Jahres erschienenen Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach Umfang und Herstellungskosten. Für das Ausland gelten Auslandspreise.

2. Als Beiträge kommen nur Originalarbeiten bis zu höchstens 20 Druckseiten in Betracht. Jeder Arbeit soll eine kurze Zusammenfassung (bis zu 10 Zeilen) beigefügt sein. Das Institut, aus dem die Arbeit stammt, oder die Adresse des Verfassers muß genannt sein. Polemische Arbeiten werden nur aufgenommen, insoweit sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten.

3. Der Text soll so kurz als nur möglich gefaßt sein; Figuren, Tabellen sind auf das Äußerste zu beschränken, chemische und mathematische Formeln sind möglichst raum- und zeilensparend zu gestalten. Den Titel bitten wir von vornherein in der in den Mh. üblichen Form, Zitate nach dem Muster: Mh. Chem. **80**, 233 (1949) zu schreiben. Zweckmäßige Verwendung von Kleindruck, besonders für experimentelle Teile, gute Textierung von Figuren und Tabellen hilft Raum sparen.

4. Alle Manuskripte sind an den Schriftleiter Prof. Dr. *F. Galinovsky*, Wien IX, Währingerstraße 38 (A 11-5-14 und A 11-5-15) zu senden, der den Tag des Posteinganges bestätigt. Die Herausgeber prüfen die Einsendungen und entscheiden über die Aufnahme. Die Drucklegung erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufs, insoweit die Korrekturen pünktlich erledigt werden (s. Ziff. 7).

5. Kurze Mitteilungen (bis zu 3 Druckseiten), die als solche zu bezeichnen sind, werden, sofern ihr Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, außerhalb der normalen Reihenfolge in das jeweils nächste Heft aufgenommen. Für Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziff. 4.

6. Mit der Annahme des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag über, und zwar bis zum 31. Dezember des Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Daher können nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher an keiner Stelle veröffentlicht wurden und die sich der Verfasser verpflichtet, auch später nirgends anders zu veröffentlichen.

7. Die Verfasser erhalten eine Fahnenkorrektur; mit dieser ist das Manuskript an den Verlag zurückzusenden. Unpünktlichkeit einzelner Autoren in der Erledigung von Korrekturen darf die regelmäßige Ausgabe der Hefte nicht stören; verspätet einlaufende Korrekturen können daher die Einreihung der Arbeit in das nächste Heft zur Folge haben. Korrekturkosten, die von nachträglichen Änderungen des Manuskripttextes herrühren und 10% der Satzkosten überschreiten, werden dem Autor in Rechnung gestellt. Revisionen werden grundsätzlich nicht geliefert.

8. Die Verfasser erhalten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Bis zur Gesamtzahl von 125 werden Sonderdrucke nur dann geliefert, wenn sie beim Verlag bei der Rücksendung der Fahnen bestellt wurden; die Kosten hierfür sind dort im eigenen Interesse vorher zu erfragen.

9. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausdrücklich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Inhaltsverzeichnis

83. Band / 2. Heft

Seite

Treiber, E., H. Koren, W. Felbinger und **W. Lang.** Beitrag zur Kenntnis der Viskosezersetzung. Die Dissoziationskonstante der Cellulosexanthogensäure 259

Breitenbach, J. W. und **A. Schindler.** Die Kinetik der durch α-Azoisobuttersäurenitril angeregten Indenpolymerisation 271

Gutmann, V. Das Solvosystem Phosphoroxychlorid II. 279

Bittner, H. und **H. Nowotny.** Zur Kenntnis des Systems: Palladium—Quecksilber 287

Konopik, N. und **K. Szlaczka.** Über die Reduktion As(III)-haltiger Lösungen mit Natriumamalgam 290

Tschamler, H. und **H. Voetter.** Die Molekülspektren gesättigter Fünferringe 302

Beitrag zur Kenntnis der Viskosezersetzung. Die Dissoziationskonstante der Cellulosexanthogensäure*.

Von

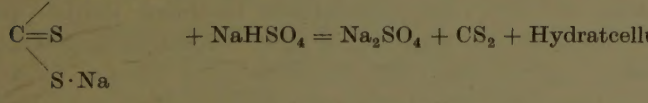
E. Treiber, H. Koren, W. Felbinger und W. Lang.

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 5. Jan. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jan. 1952.)

Viele Beobachtungen beim technischen Spinnprozeß[1], wie auch speziell ein eingehendes Studium der Zersetzungsvorgänge verdünnter Viskoseabgänge in Abwässern der Viskoseindustrie von *Kleinert, Treiber* und *Wincor*[2] lassen darauf schließen, daß die Zersetzung der Viskose nicht spontan, etwa nach dem Schema:



erfolgt, sondern über die instabile Cellulosexanthogensäure (Cellulosester der Dithiokohlensäure oder Thiolthionkohlensäure) abläuft. Die Existenz einer freien Cellulosexanthogensäure wurde im übrigen z. B. auch von *Hess*[3] zur Erklärung der Vorgänge bei der Elektrolyse der Viskose angenommen, und nach *Klauditz*[4] verläuft die Hydrolyse der Viskose in folgenden zwei Stufen über die freie Säure:

---

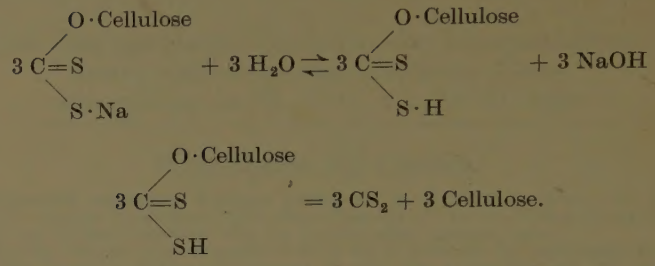
* Herrn Prof. Dr. *A. Skrabal* zum 75. Geburtstag gewidmet.

[1] *Th. Kleinert,* Textil-Rundschau (St. Gallen) **6**, 276 (1951).

[2] *Th. Kleinert, E. Treiber* und *W. Wincor,* Veröffentlichung erfolgt demnächst.

[3] *K. Hess,* Die Chemie der Cellulose, S. 342. Leipzig. 1928.

[4] *W. Klauditz,* Papierfabrikant **37**, 251 (1939). — Vgl. auch *E. Heuser,* The Chemistry of Cellulose, 3. Aufl. New York. 1947.



Für solche Überlegungen, denen auch ein technisches Interesse zukommt, ist die Kenntnis der „Stärke" der Cellulosexanthogensäure (im folgenden mit CXS. abgekürzt) — mit anderen Worten die Größe ihrer Dissoziationskonstante — von Bedeutung. Diese erschöpft sich nun keineswegs in der Interpretation der eingangs erwähnten Zersetzungsvorgänge in den Abwässern, sondern erstreckt sich natürlich auch auf bestimmte Phasen des Spinnprozesses.

Die Viskosezersetzung beim technischen Faserspinnen erfolgt nach *Kleinert*[1] in zwei Stufen. Beim Einwirken des schwefelsäurehaltigen Fällbades auf die Viskose wird an den Einwirkungsstellen zunächst das Natrium des Xanthogenats in Form eines rasch verlaufenden Ionenaustausches durch Wasserstoff der Fällbadsäure ersetzt. Die dabei entstehende freie CXS. ist instabil und zerfällt sekundär in Hydratcellulose und Schwefelkohlenstoff. Dieser Zerfall, der einer Esterverseifung gleichkommt, ist einerseits von der Temperatur und der H-Ionenkonzentration, anderseits von der Zeit abhängig. In frisch gesponnenen technischen Viskosefasern, die gründlich im Eiswasser ausgewaschen worden sind, finden sich je nach den Spinnbedingungen gewisse Anteile an CXS.[5], die jodometrisch bestimmt werden können. Da unter Umständen die Möglichkeit einer Dixanthogenatbildung im Faden besteht, ergeben sich gegebenenfalls neue Fragen hinsichtlich der Entschwefelung, Beeinflussung textiler Eigenschaften usw. (Beispielsweise wurden von *Kratky* und *Treiber* Dixanthogenatfäden nach Art der „Hermansfäden" untersucht. Dieselben erwiesen sich in Wasser gequollen bei Zimmertemperatur im Gegensatz zu CXS. als sehr beständig, waren jedoch im gequollenen Zustand *vollkommen* unelastisch und somit brüchig.)

Wir konnten nun an einem Spinnfaden aus einer sehr jungen Viskose der (mit Schwierigkeiten) aus einem *Müller*-Bad (45° C) auf einer Versuchsspinnmaschine gesponnen und auf einer Trommel aufgehaspelt wurde, die in eine eisgekühlte, gesättigte Natriumbikarbonat-Kochsalzlösung tauchte, die Beobachtung von *Kleinert* bestätigen, daß Xanthogenatgruppen im Gespinst nachweisbar sind und darüber hinaus auch

[5] *Th. Kleinert* und *W. Wincor*, bisher nicht veröffentlichte Versuche.

den zeitlichen Verlauf der Zersetzung durch 0,1 n Schwefelsäure verfolgen. Nach dem Auswaschen in gesättigter Bikarbonatlösung und Eiswasser — im letzteren Fall unter gleichzeitiger Durchlüftung der Fasern mit CO_2 — wurden dieselben in kalte, 0,1 n Schwefelsäure (von + 2° C) eingebracht. Die zu verschiedenen Zeiten entnommenen Faserproben wurden mit Eiswasser gründlich abgespült und nach der Methode von *Geiger* und *Bernhardt* unmittelbar mit Jod umgesetzt und analysiert.

Die Jodreaktion zur quantitativen Bestimmung der Xanthogenatgruppen wurde in allen hier vorliegenden Fällen — wo bereits weitgehend reines Xanthogenat (bzw. CXS.) vorliegt — in Anlehnung an die bekannten Analysenvorschriften durchgeführt. Zu diesem Zwecke wurden die Proben auf ~ 0° C abgekühlt und bei dieser Temp. $^1/_2$ Std. mit einem reinen CO_2-Strom kräftig durchlüftet. Anschließend wurde eine gemessene Menge 0,02 n Jodlösung, enthaltend 1% Propionsäure, in einer gut verschließbaren Steilbrustflasche zugesetzt und unter häufigem Schütteln $^1/_2$ Std. reagieren gelassen. Der verbleibende Jodüberschuß wurde aus einer Halbmikrobürette mit Thiosulfat zurücktitriert.

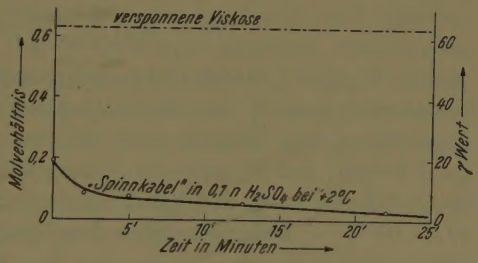


Abb. 1. Abnahme des γ-Wertes in einem frisch gesponnenen Versuchsfaden in Abhängigkeit von der Einwirkungsdauer 0,1 n Schwefelsäure bei 2° C.

Abb. 1 zeigt nun die Abnahme des γ-Wertes (in der Definition von *Fink, Stahn* und *Matthes*[6]) in Abhängigkeit von der Einwirkungsdauer der Schwefelsäure. Wir erachten die wiedergegebene Kurve als einen Beweis dafür, daß die CXS. — bei den pH-Werten des Spinnbades wie auch der 0,1 n Schwefelsäure kommt im wesentlichen wohl nur die Existenz der freien Säure in Betracht — als Zwischenprodukt bei der Regenerierung auftritt und die Verseifung, die mit einem Zerfall der Dithiokohlensäure verbunden ist, meßbare Geschwindigkeit besitzt.

Bestimmung der Dissoziationskonstante der Cellulosexanthogensäure.

Während die Bestimmung der Dissoziationskonstante schwacher, niedermolekularer, einbasischer Elektrolyte entweder aus Leitfähigkeitsmessungen, der Hydrolyse oder der EMK. von Konzentrationsketten keine besonderen Schwierigkeiten verursacht, sind dieselben im vorliegenden Falle recht erheblich, so daß wir uns im wesentlichen mit einer Bestimmung der Größenordnung zufrieden geben müssen.

Die erste Schwierigkeit liegt darin, daß wir es im vorliegenden Falle

[6] *H. Fink, R. Stahn* und *A. Matthes*, Angew. Chem. 47, 602 (1934).

mit einem polyvalenten, hochmolekularen Ion zu tun haben, für das weder die naheliegende Betrachtung von quasi selbständigen funktionellen Gruppen oder Resten wirklich zutrifft, noch die übliche Behandlung der Ionenaktivität. Es darf daher nicht verwundern, daß die Gleichung:

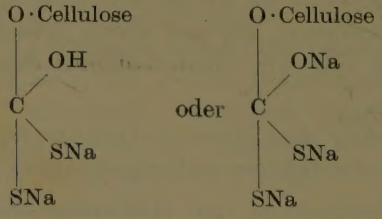
$$\frac{[H^+][-A^-]}{[-AH]} = \frac{a_H \cdot \alpha}{1-\alpha} \sim \frac{\alpha^2 \cdot c}{1-\alpha} = K_c \qquad (1)$$

nur sehr beschränkte Gültigkeit besitzt. K_c ist weder von der Konzentration noch vom Veresterungsgrad unabhängig. Nach *Kern*[7] gehorcht K_c (bei Polyacrylsäure) der empirischen Beziehung $K_c = K_0' \cdot (a_H)^A$. *Kagawa*[8] sieht in K ein neues Maß für die Dissoziationsfähigkeit von Polyelektrolyten, welches er empirisch wie folgt definiert:

$$K = K_0 \left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right)^n = \frac{a^2_H}{c_p\,(1-\alpha)},$$

wobei K_0 die „Standard-Dissoziationskonstante", n der „Variationsexponent" und c_p die Konzentration des Polyelektrolyten ist. Aus Messungen von *Kagawa* und *Katsuura*[8] an Celluloseglycolsäureäther geht hervor, daß K_c einerseits beachtlich von c_p abhängt ($c_p = 0{,}013\ N$: $K_c = 2{,}9 \cdot 10^{-5}$; $c_p = 0{,}002\ N$: $K_c = 1{,}1 \cdot 10^{-5}$) — im Gegensatz zu K_0 ($1{,}3 \cdot 10^{-7}$) —, anderseits auch vom Veresterungsgrad, und zwar in dem Sinne, daß steigende Veresterung den Wert von K verkleinert.

Die zweite Schwierigkeit im vorliegenden Falle besteht darin, daß es kaum gelingt, ein völlig reines Na-Cellulosexanthogenat darzustellen. Fällungen mit gesättigten Salzlösungen oder Alkohol ergeben stets ein zwar befriedigend von anorganischen Nebenprodukten befreites Xanthogenat, welches jedoch hartnäckig freies NaOH zurückhält ($\sim 1/5$ Mol pro Glukose). Während die Annahme von *Rassow* und *Aehnelt*[9], daß das NaOH an die >C=S-Gruppe gebunden ist — etwa formuliert durch



—, wohl auf Grund verschiedener Ergebnisse, nicht zuletzt durch neuere UV.-Untersuchungen[10] als widerlegt gelten darf, ist die Entscheidung, ob es sich um eine chemische Bindung im Sinne der Alkalicellulose oder

[7] *W. Kern*, Z. physik. Chem., Abt. A **181**, 249 (1938).
[8] *I. Kagawa* und *K. Katsuura*, J. Polymer Sci. **7**, 89 (1951).
[9] *B. Rassow* und *W. Aehnelt*, Cellulosechemie **10**, 177 (1929).
[10] *E. Schauenstein* und *E. Treiber*, Melliand Textilber. **32**, 43 (1951). — *E. Treiber*, Mh. Chem. **82**, 53 (1951).

um eine Adsorption handelt, noch ungewiß. Neuere Röntgenuntersuchungen über die Bindung von Wasser an Hydratcellulose[11] lassen möglicherweise den Analogieschluß zu, daß es sich auch hier um keine stöchiometrische, chemische Verbindung handelt, wie sie von *Westhoff*, *Ost* u. a. formuliert wurde, sondern nur um eine Adsorption unter Mitwirkung von starken zwischenmolekularen Kräften.

Durch Anwendung schwacher, verdünnter Säuren (in vorliegender Untersuchung wurde mit Propionsäure gearbeitet) oder Natriumbisulfit ist das Xanthogenat mehr oder minder vollständig restalkalifrei zu bekommen, ohne es wesentlich zu zersetzen, während Methyl- oder Äthylalkohol das überschüssige NaOH nur unvollständig entfernt[12].

Auch bei solchen hochgereinigten Produkten steigt nach längerer Zeit allmählich der pH-Wert; besonders eindrucksvoll und ziemlich rasch nach Neutralisation der durch Hydrolyse alkalisch reagierenden Xanthogenatlösung mit verd. Säure (vgl. auch Kurve 1a der Abb. 3b). Dieser Effekt, der bereits von *Heuser* und *Schuster*, *Rassow* und *Aehnelt* sowie *Berl* und *Dillenius* beobachtet wurde, tritt ganz analog auch beim Ansäuern von Viskose auf[2] (Abb. 2).

Im ersten Falle trifft sicher die Auffassung von *Rassow* und *Aehnelt*[9] streng zu, der den Vorgang wie folgt formuliert:

$$\begin{array}{l} \text{O—Cellulose} \\ | \\ \text{C=S} \\ | \\ \text{S}^- \ldots\ldots \text{Na}^+ \end{array} \rightleftharpoons \left\{ \begin{array}{l} \text{O—Cellulose} \\ | \\ \text{C=S} \\ | \\ \text{S}^- \ldots\ldots \text{H}^+ \end{array} \right\} + \text{Na}^+ \ldots \text{OH}^- \qquad (2)$$

Durch den autogenen Zerfall der freien Säure wird die Reaktion langsam von links nach rechts verlaufen, wobei es zu einer Anreicherung von NaOH kommt, welches dann den Zerfallsprozeß — im Sinne einer Gleichgewichtsverschiebung nach links — mehr oder minder aufhält. [Einen Modellversuch stellt die Zugabe verdünnter , wäßriger Lauge zu einem leicht verseifbaren Ester, z. B. Äthylformiat, dar. Durch die anfänglich rasch ablaufende Verseifung sinkt der pH-Wert, bis schließlich der Neutralisationspunkt erreicht wird. Durch den jedoch (unter dem Einfluß des Wassers) weiter fortschreitenden Esterzerfall wird, wenngleich nun sehr langsam, der pH-Wert sogar ins saure Gebiet verschoben.]

In der technischen Viskose werden aber noch weitere Faktoren zu berücksichtigen sein. Im alkalischen Gebiet ($pH \geqq 9$) wird wahrscheinlich auch das an das Cellulosexanthogenat gebundene NaOH durch eine neue Gleichgewichtseinstellung eine nachträgliche pH-Verschiebung verursachen; dieselbe wird im Bereiche von pH 7 hingegen vor allem durch das Verschwinden

[11] *H. Kiessig*, Z. Elektrochem. **54**, 320 (1950). — *O. Kratky* und *E. Treiber*, Z. Elektrochem. **55**, 716 (1951).

[12] Siehe *E. Heuser*, The Chemistry of Cellulose, 3. Aufl., S. 312. New York. 1947.

der wesentlich leichter zersetzlichen anorganischen Beiprodukte, speziell der Trithiokohlensäure, analog der Gl. (2) hervorgerufen. Der erkennbare Sprung *a* der Kurve 5 (Abb. 2) fällt z. B. zeitlich mit dem sichtbaren Verschwinden der gelben Farbe — die dem Trithiokarbonat und Perthiokarbonat zukommt — der Viskoselösung zusammen. Erst im sauren Gebiet wird sich lediglich derselbe Vorgang wie bei dem gereinigten Xanthogenat abspielen, wobei möglicherweise im Falle einer stattgefundenen Flockung noch mit

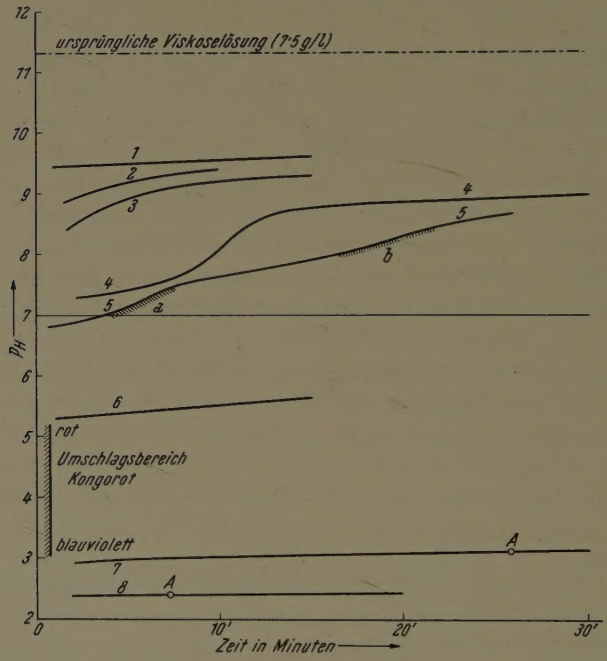


Abb. 2. Zeitliche Änderung des pH-Wertes verdünnter ungereifter Viskoselösungen (7,5 g Viskose/Liter) nach dem Versetzen mit verschiedenen Mengen 0,1 n Schwefelsäure (*A* = Zeitpunkt der Ausflockung).

nachträglichen und durch Diffusionsvorgänge verzögerten Gleichgewichtseinstellungen zwischen Gelteilchen und Flüssigkeit *(Kleinert)* zu rechnen ist. [Der in Kurve 4 der Abb. 2 auftretende charakteristische Anstieg stellt gewissermaßen die „Titrationskurve" der CXS. dar (vgl. Abb. 3b) und ist offenbar auch im Teil *b* der Kurve 5 erkennbar.]

Die dritte Schwierigkeit bei der Bestimmung von K_c liegt schließlich in dem unbeständigen und labilen Charakter des Xanthogenats, wie insbesonders in der sehr leichten Zersetzlichkeit von CXS.

Wir wählten in Anbetracht der erörterten Schwierigkeiten und der Unmöglichkeit eines Vorgehens im Sinne von *Kagawa*[8] — das reine CXS. vorausgesetzt hätte — zwei unabhängige Methoden, nämlich die Bestimmung von K_c aus der Leitfähigkeit und Hydrolyse, zunächst unter Verwendung der für niedermolekulare, schwache, einbasische

Säuren streng gültigen Beziehungen[13, 14]. In der Diskussion wollen wir jedoch auf die mehr oder minder bestehende und eingangs erwähnte Nichtgültigkeit Bedacht nehmen und die Ergebnisse an Hand der Beobachtungen von *Kagawa* kritisieren.

Leitfähigkeitsmessung an reinem Xanthogenat.

Ein im folgenden näher beschriebenes präzipitiertes Na-Cellulosexanthogenat wurde in Leitfähigkeitswasser zu einer (nach der Dialyse) an Xanthogenatgruppen 0,0185 m Lösung (γ-Zahl 44,2) gelöst und die Leitfähigkeit einer Reihe von Verdünnungen nach der *Wheatstone*schen Brückenmethode bei 20° C bestimmt. Die Signalspannung mit einer Frequenz von ~ 1 kHz wurde einem leistungsfähigen, zweistufigen Tongenerator entnommen; zur Anzeige diente ein transformatorisch angeschlossenes hochempfindliches Röhrenvoltmeter. Da das dialysierte Xanthogenat noch sehr geringe Mengen an Restalkali enthielt, wurde der Einfluß auf die Leitfähigkeit experimentell bestimmt und in der Berechnung (Verschiebung des Gleichgewichtes sowie Änderung des Aktivitätskoeffizienten) berücksichtigt. Trotz dieses Vorgehens — sicherlich nur eine Näherung darstellend — sowie infolge der erwähnten Inkonstanz von K_c gegenüber der Konzentration war es nicht möglich, Λ_∞ experimentell zu bestimmen, so daß wir auf die *Ostwald*sche Näherungsregel zurückgreifen mußten, nach der sich das Λ_∞ zu $\sim 0{,}338$ ergibt.

Zur angenäherten Bestimmung von K_c bei unendlicher Verdünnung wurden die einzelnen, aus den Meßwerten hergeleiteten K_c-Werte als negative Logarithmen (p_{K_c}) gegen die Konzentration aufgetragen. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß K_c von Polyelektrolyten mit abnehmendem c kleiner wird, ergibt sich so als unterster Wert für $K_c \sim 2 \cdot 10^{-5}$.

Bestimmung von K_c aus dem Hydrolysegleichgewicht.

Dialysierte Xanthogenatlösungen mit verschiedener Konzentration und verschiedenen NaOH-Mengen (Tabelle 1) wurden mit sehr verdünnter Bromwasserstoffsäure unter laufender pH-Registrierung titriert und die OH'-Ionenkonzentration am Äquivalenzpunkt graphisch bestimmt (Abb. 3b). Die Dissoziationskonstante K ergibt sich in diesem Falle[13] zu

$$\frac{K_{H_2O} \cdot c}{[OH^-]^2} \qquad (3)$$

---

[13] Vgl. *A. Eucken*, Grundriß der physikalischen Chemie, 6. Aufl., S. 208. Leipzig. 1944.

[14] Vgl. *H. Falkenhagen*, Electrolytes, S. 153. Oxford. 1934.

Nachdem wir im vorliegenden Fall aber mit Beeinflussungen durch Neutralsalz (NaBr) rechnen müssen, ist K_c aus der erweiterten Beziehung

$$p_{K_c} = p_K + \sqrt{J} \tag{4}$$

in Verbindung mit Gl. (3) zu errechnen[14], wobei J hier die halbe Summe *aller* Ionenkonzentrationen ist.

Wieweit unser Vorgehen korrekt ist, wurde an einer 0,02 m Na-Formiatlösung (unter Zusatz von ~ 0,0006 m NaOH), enthaltend 0,0025 m KBr,

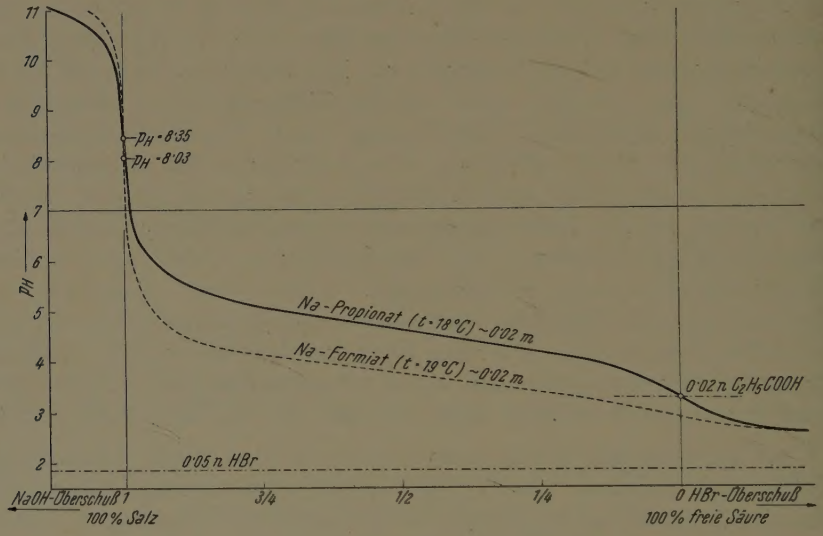


Abb. 3a. Vollständige potentiometrische Titrationskurve von Natriumpropionat und Natriumformiat (Modellversuch).

sowie an einer Na-Propionatlösung (unter Zusatz von ~ 0,0025 m NaOH), versetzt mit 0,01 m KBr, studiert. Die Titration erfolgte mit 0,05 n HBr. Der pH-Wert wurde laufend mit dem automatischen großen Philips-pH-Meßgerät „pH-Meter GM 4491" unter Verwendung einer Glaselektrode gemessen, der gerade im Bereiche der Kolloide besondere Vorzüge zukommen *(Eriksson*[15]*)*. Das Reaktionsgemisch wurde durch einen Magnetrührer laufend durchmischt. Abb. 3a zeigt die vollständigen „Titrationskurven". Im Falle der stärkeren Ameisensäure und der kleineren Menge Neutralsalz (~ 15% am Äquivalenzpunkt) wurde nahezu der Literaturwert gefunden ($1{,}76 \cdot 10^{-4}$ an Stelle von $1{,}84 \cdot 10^{-4}$), während im Falle der schwächeren Propionsäure bei großer Menge Neutralsalz (~ 65%) die Übereinstimmung bereits nicht mehr befriedigend war ($4 \cdot 10^{-5}$ statt $1{,}3 \cdot 10^{-5}$).

Aus den Neutralisationskurven (Abb. 3b) der in Tabelle 1 verzeichneten Xanthogenatlösungen wurden nach Gl. (3) und (4) die in

[15] *E. Eriksson*, Kgl. Lantbruks Högskol. Ann. **17**, 92 (1950).

der Tabelle eingetragenen K_c-Werte errechnet. (Kurve 1a stellt eine neuerliche Neutralisation der etwa 2 Stdn. alten Lösung 1 dar. Durch Zersetzung der gebildeten CXS. ist der pH-Wert wieder auf $\sim 9{,}5$ angestiegen [vgl. S. 263/264].)

Auf Grund der Ergebnisse an Propionsäure wird man annehmen dürfen, daß die K_c-Werte der Proben 1b und 2 zu groß sind (unter Um-

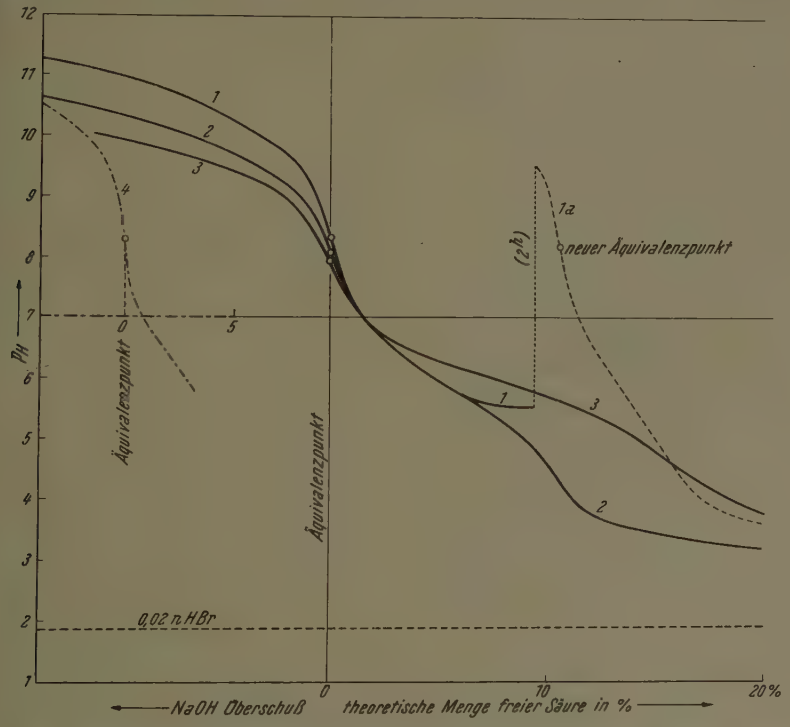


Abb. 3b. „Potentiometrische Titrationskurve" der Natriumxanthogenatlösungen mit HBr (Kurve 4 aus Gründen der Deutlichkeit in der Abszisse nach links verschoben).

ständen bis zum doppelten Wert), so daß sich als plausibler Wert von K_c der CXS. für hinreichend verdünnte Lösungen $2{,}1—5{,}5 \cdot 10^{-5}$ ergibt; ein Wert, der über der Essigsäure ($1{,}8 \cdot 10^{-5}$) liegt. CXS. stellt demnach keine sehr schwache Säure dar, wie ja auch die Äthylxanthogensäure in ihrer Stärke zwischen der Mono- und Dichloressigsäure liegt ($\sim 3 \cdot 10^{-3}$).

(Von *Felbinger* wurde K_{c2} der Trithiokohlensäure zu $1—5 \cdot 10^{-8}$ und K_{c1} zu $> 4 \cdot 10^{-6}$ abgeschätzt. An Isoamylxanthogensäure wurde $K_{c\,22°}$ zu $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ gefunden[15a].)

[15a] *Anmerkung bei der Korrektur: M. A. Cook* und *J. C. Nixon*, Physic. Colloid Chemistry [**54**, 445 (1950)] bestimmten die Dissoziationskonstante

Tabelle 1.

Probe	Konzentration an	Konzentration am Äquivalenzpunkt in Mole/l	% Fremdionen	γ-Wert	Mol NaOH auf Mol CXS.	Temperatur °C	pH-Wert (aus Kurve Abb. 3b)	Normalität der zugesetzten Säure (HBr)	K_c nach Gl. (4)
1a	0,0291	0,0244	~14	43,8	1,13	18,5	$8,3_5$	0,02	$5,2 \cdot 10^{-5}$
1b	~0,026	~0,017	~27	39,5	1,01	19,3	8,2	0,02	$7,1 \cdot 10^{-5}$
2	0,0141	0,0134	~15	43,8	1,13	19,3	8,1	0,025	$7,9 \cdot 10^{-5}$
3	$0,0048_5$	0,0047	~10	43,8	1,13	19,5	$8,0_3$	0,02	$5,0 \cdot 10^{-5}$
4	0,0042	0,0040	~6	35,6	1,01	16	8,25	0,01	$2,2 \cdot 10^{-5}$

Präparatives.

Nach den üblichen Methoden wurde aus reinem Buchenholzzellstoff Viskose hergestellt, wobei zur Erreichung hoher γ-Werte mit ~ 81% CS_2 xanthogeniert wurde. Die junge, ungereifte Viskose, die sowohl für die einleitend erwähnten Spinnversuche als auch zur Darstellung des Na-Xanthogenats Verwendung fand, hatte folgende Analysendaten:

Cellulose 7,08%
NaOH 5,41%
S_{total} 3,59%
Trithiokarbonat (Molverhältnis).. 0,18
Xanthogenat (Molverhältnis) .... 0,63 (γ-Zahl: 63)

Die beiden letzten Daten wurden auf UV-spektrographischem Wege nach der Methode von *Schauenstein* und *Treiber*[10] ermittelt.

Zur Reinigung des Xanthogenats wurde die Viskose in feinen Fädchen in eine gesättigte Kochsalzlösung, enthaltend 25% Methanol und 5% Propionsäure neben einer kleinen Menge $NaHSO_3$ als Reduktionsmittel eingesponnen. Der Spinnkuchen wurde hierauf mehrmals in neues Fällbad obiger Zusammensetzung eingebracht, bis derselbe vollkommen farblos und weißglasig erschien. Anschließend wurde wiederholt mit einem Gemisch von 75 Teilen Methanol, 25 Teilen Äthanol und 3 Teilen Propionsäure gewaschen, worauf die Waschflüssigkeit durch eine eisgekühlte Mischung Methanol-Äthanol (1 : 1), anschließend durch 80- und 70%igen Äthylalkohol ersetzt wurde. Das so gereinigte Xanthogenat wurde stark abgepreßt und in destilliertem Wasser bei 0° gelöst. Diese Lösung wurde im Eisschrank bei ~ 4° C mit Hilfe eines großflächigen Cellophandiaphragmas gegen wiederholt gewechseltes Wasser dialysiert. Nach 6, 24 und 48 Stdn. Dialyse wurden die einzelnen Proben gezogen, die unmittelbar vor der Messung analysiert wurden. Es wurde in beschriebener Weise der Gehalt an Xanthogenatgruppen ermittelt, ferner die Menge an Gesamtalkali sowie an Trockencellulose bestimmt.

Von dem gereinigten präzipitierten Xanthogenat, getrocknet mit Aceton, wurde auch eine *Debye-Scherrer*-Aufnahme gemacht (ebener Film) (Abb. 4).

---

der Äthylxanthogensäure zu ~ 10^{-3} (> $5,2 \cdot 10^{-4}$) und die der Amylxanthogensäure zu ~ $2,5 \cdot 10^{-5}$, beide gemessen bei + 3° C.

A. C. Cranendonk, Rec. Trav. chim. Pays-Bas [**70**, 431 (1951)] bestimmte die Ionisationskonstante der Äthylxanthogensäure bei 0° C zu 0,023. Dortselbst auch Angaben über den Zerfallsmechanismus der Xanthogensäure.

Am Ende der Belichtung erwies sich das Präparat noch als voll wasserlöslich, womit sich die Angabe von *Lieser* bestätigt, daß trockenes Na-Cellulosexanthogenat relativ stabil ist.

Für den inneren, sehr schwachen Interferenzring, A_0 entsprechend, ergibt sich aus dem Photogramm ein Netzebenenabstand von $7{,}8_4$ Å, das entspricht dem Netzebenenabstand von A_0 der Hydratcellulose im feuchten, noch nie getrockneten Zustand *(Kratky*[11]*)*. Der äußere, intensive, sehr verwaschene Interferenzring entspricht mit einem Netzebenenabstand von 4,3 Å etwa der Interferenz A_3 (eine Aufspaltung in A_3—A_4 ist nicht beobachtbar!).

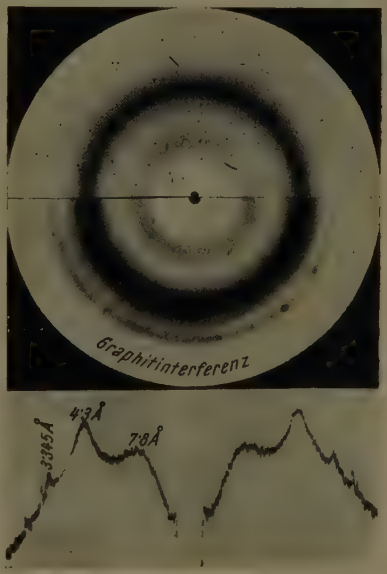


Abb. 4. Röntgendiagramm von Natriumcellulosexanthogenat (CuKα) (untere Hälfte der Aufnahme: doppelte Belichtungszeit und Graphit als Eichsubstanz, darunter: Photometerkurve).

Wir möchten im bevorzugten Auftreten der Interferenz A_3 eine Bestätigung für eine Bildung der von *Kratky*[16] vertretenen laminaren Gebilde (zweidimensionale Micellen) im Viskosegel (X-Zustand) als Vorstadium der Bildung dreidimensionaler Micellen erblicken. Da solche dünne Lamellen, die auch in ihrer Breite gewiß nicht sehr entwickelt sind (auf Grund des allgemein sehr geringen Streuvermögens der Präparate), aber bereits den Deformationsmechanismen[16, 17] gehorchen, ist der Orientierungseffekt beim Dehnen im hochgequollenen X-Zustand verständlich.

Wir möchten an dieser Stelle nochmals darauf hinweisen, daß es sich bei dem zur Diskussion stehenden Präparat um ein gefälltes Xanthogenat mit $\gamma < 40$ handelt. Dieses liegt in seiner „Struktur" gewissermaßen mehr in Richtung der daraus entstehenden Regeneratcellulose, während die beschriebenen permutoid umgesetzten Natroncellulosen von *Hess*[18] mehr noch auf Seite des Ausgangsproduktes stehen. Auch im letzteren Falle fällt $10\bar{1}$ und 002 zusammen; der Netzebenenabstand beträgt 4,44 Å (hingegen wurde 101 von *Hess* zu 19 Å bestimmt).

Zusammenfassung.

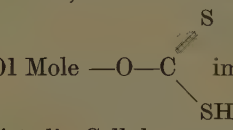
Nachdem plausibel gemacht werden konnte, daß bei verschiedenen Zersetzungs- bzw. Regenerationsprozessen als Zwischenprodukt freie Cellulosexanthogensäure (CXS.) auftritt und dieselbe z. B. in vor-

[16] *O. Kratky*, in Chemische Textilfasern, Filme und Folien von *R. Pummerer*, S. 32. Stuttgart. 1951.

[17] Vgl. *O. Kratky*, *G. Porod* und *E. Treiber*, Kolloid-Z. **121**, 1 (1951); Z. Elektrochem. **55**, 481 (1951).

[18] *K. Hess*, *H. Kiessig* und *W. Koblitz*, Z. Elektrochem. **55**, 697 (1951).

liegender Arbeit im frisch gesponnenen Faden tatsächlich nachweisbar war, wurde auch versucht, die Dissoziationskonstante derselben abzuschätzen. Die dabei auftretenden Schwierigkeiten — sowohl hinsichtlich der experimentellen Durchführung wie auch die durch das Fehlen einer Theorie polyvalenter Makroionen — werden diskutiert. Aus mehreren unabhängigen Messungen, unter Bedachtnahme auf Ergebnisse an Celluloseglycolsäureäther von *Kagawa* und *Katsuura*, wird wahrscheinlich gemacht, daß die Dissoziationskonstante der verdünnten Säure



($c < 0{,}01$ Mole im Liter) zwischen 2,1 und $5{,}5 \cdot 10^{-5}$ liegt. Mithin ist die Cellulosexanthogensäure etwas stärker als Essigsäure, die im verdünnten Zustand bekanntlich Na-Cellulosexanthogenat ziemlich unzersetzt läßt[2, 9, 12].

Abschließend wurde noch das Röntgendiagramm von präzipitiertem Na-Cellulosexanthogenat wiedergegeben.

Für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für wertvolle Diskussionen danken wir Herrn Priv.-Doz. Dr. *Th. Kleinert* von der Zellwolle Lenzing A. G., der wir, wie der Österr. Gesellschaft für Holzforschung für die finanzielle Förderung zu besonderem Dank verpflichtet sind. Weiteren Dank schulden wir dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. *O. Kratky*, für seine wohlwollende Unterstützung, sowie Herrn Dr. *F. Petuely* für die Überlassung des pH-Meßgerätes.

Die Kinetik der durch α-Azoisobuttersäurenitril angeregten Indenpolymerisation*.

Von

J. W. Breitenbach und A. Schindler.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 11. Febr. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 14. Febr. 1952.)

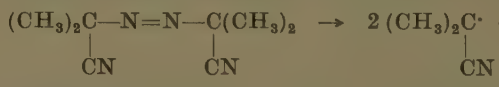
Von der großen Zahl ungesättigter Verbindungen, die durch freie Radikale zur Polymerisation angeregt werden können, sind bekanntlich einige durch die Fähigkeit ausgezeichnet, auch als reine Substanzen, unter Ausschluß aller fremden Radikalquellen, bei geeigneten Temperaturen mit gut reproduzierbarer Geschwindigkeit zu polymerisieren. Die am besten untersuchten Substanzen dieser Gruppe sind das Styrol und seine im Kern substituierten Derivate. Die noch vielfach verbreitete Meinung, daß Polymerisationsgeschwindigkeiten immer schlechter reproduzierbar und die diesbezüglichen Angaben mit einer größeren Unsicherheit behaftet sind als bei Geschwindigkeiten von Reaktionen im niedrigmolekularen Bereich, trifft hier auf keinen Fall zu. Als Eigenschaft eines reinen Stoffes ist die Polymerisationsgeschwindigkeit im Gegenteil besonders einfach zu standardisieren; man muß nur bedenken, daß die Luft für diese Stoffe kein indifferentes Medium ist, und dafür Sorge tragen, daß der allgegenwärtige Sauerstoff weitgehend ausgeschlossen wird.

Die Fähigkeit zur Wärmepolymerisation besitzt auch das Inden, das man als ein Styrolderivat auffassen kann, bei dem die Vinylgruppe und der aromatische Kern noch zusätzlich durch eine Methylengruppe verbunden sind. Es besteht aber ein ganz auffälliger Unterschied zum Styrol: Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist um Größenordnungen kleiner und ebenso das Molgewicht der Polymerisate. Während z. B. reines Styrol bei 120° C mit einer Anfangsgeschwindigkeit von 8,9%

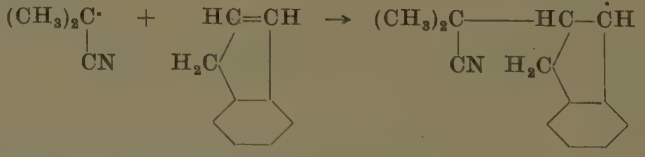
* Herrn Prof. Dr. *A. Skrabal* zum 75. Geburtstag gewidmet.

Umsatz in der Stunde zu Polymerisaten mit einem mittleren Molgewicht von 250000 polymerisiert, ist bei der gleichen Temperatur die Geschwindigkeit für das Inden 0,007% in der Stunde und das mittlere Molgewicht der Polymerisate beträgt einige Hundert.

Breitenbach und *Bremer*[1], die Polymerisationsversuche bei Anregung mit Benzoylperoxyd und p-Chlorbenzoylperoxyd ausführten, konnten zeigen, daß es sich aber auch beim Inden um eine Kettenreaktion handelt. Die Kettenlängen sind allerdings auch hier so kurz, daß bei den angewandten Peroxydkonzentrationen das Peroxyd schon bei einem Polymerisationsumsatz von wenigen Prozenten völlig verbraucht war, die Polymerisation bei diesem geringen Umsatz also praktisch zum Stillstand kommt, während im Falle des Styrols auch bei praktisch vollständiger Polymerisation immer noch Peroxyd vorhanden ist. Es wurde der chemische Einbau von Peroxydbruchstücken in das Polyinden beobachtet und die Ansicht ausgesprochen, daß dieser Einbau durch eine Abbruchsreaktion zwischen wachsender Kette und Peroxyd hervorgerufen wird, hauptsächlich deshalb, weil Polyindene erhalten werden konnten, die im Mittel weniger als ein Peroxydbruchstück in der Molekel enthielten. Für den Mechanismus der Startreaktion wurde eine katalytische Anregung einer C—H-Bindung durch das Peroxyd diskutiert. Diese beiden Auffassungen sind mit unserer heutigen Kenntnis des Mechanismus von Radikalkettenpolymerisationen nicht zu vereinbaren. Wir haben zur weiteren Klärung einige Polymerisationsversuche, und zwar mit Anregung durch α-Azoisobuttersäurenitril durchgeführt. Dieses zerfällt bekanntlich[2] nach der Reaktion



schon bei mäßigen Temperaturen mit gut meßbarer Geschwindigkeit in Radikale, die nach



die Polymerisation des Indens starten können.

Substanzen.

Es wurde das gleiche Inden wie bei den Versuchen von *Breitenbach* und *Bremer*[1] verwendet, nämlich ein sehr reines Produkt der Gesellschaft für

[1] *J. W. Breitenbach* und *G. Bremer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 1124 (1943).
[2] *K. Ziegler*, *W. Deparade* und *W. Meye*, Liebigs Ann. Chem. **567**, 141 (1950).

Teerverwertung, Duisburg-Meiderich, bei dem eine einmalige Fraktionierung genügte, um ein schmelzpunktreines Produkt (Schmp. = — 1,78°) zu erhalten ($n_D^{20} = 1{,}5765$, $d_4^{20} = 0{,}9961$ und $d_4^{50} = 0{,}9709$). — Das Azoisobuttersäurenitril wurde nach *Thiele* und *Heuser*[3] dargestellt und 2mal aus Äthanol umkristallisiert (Gef. N 34,21, ber. N 34,12%).

Versuchsmethodik.

Neben einigen Polymerisationsumsatzbestimmungen durch Abdampfen des Monomeren und Wägung des Rückstandes wurden vor allem dilatometrische Geschwindigkeitsmessungen bei 50° ausgeführt. Es bewährte sich der folgende einfache Dilatometertyp (Abb. 1), der uns auch schon früher bei polymerisationskinetischen Messungen an Styrol gute Dienste geleistet hatte.

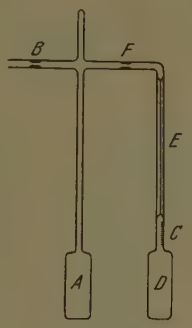


Abb. 1.

Die Lösung des Azoisobuttersäurenitrils in Inden wurde in *A* unter Stickstoff eingebracht, mehrmals im Hochvak. entgast und dann das Gefäß bei *B* von der Pumpe abgeschmolzen. Durch Kippen wurde das eigentliche Dilatometer bis zu einer bestimmten Höhe in der weiteren, kalibrierten Kapillare *C* gefüllt, wobei *A* und *D* auf 20° gehalten wurden. Diese Höhe war aus der bekannten Dichte des Indens bei 20° und 50° so berechnet worden, daß bei der Versuchstemp. von 50° der Meniskus einen geeigneten Stand in der Meßkapillare *E* einnahm. Das Dilatometer wurde dann bei *F* abgeschmolzen, in den Thermostaten eingebracht und die durch die Polymerisation hervorgerufene Kontraktion mit einem Kathetometer verfolgt. Einer Ablesegenauigkeit von 0,1 mm entsprachen $3 \cdot 10^{-4}$% Kontraktion bei einem durchschnittlichen Dilatometerinhalt von 20 ccm und einem Kapillarvolumen von $6 \cdot 10^{-4}$ ccm pro mm Länge.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit der Azoverbindung wurde durch Messung des entwickelten Stickstoffvolumens bestimmt. Es wurde durch die Lösung bei Zimmertemp. so lange reines CO_2 aus Trockeneis[2] durchgeleitet, bis im angeschlossenen Azotometer nur mehr Mikrobläschen auftraten. Darauf wurde das Kölbchen mit der Lösung in den Thermostaten gesenkt und bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit des CO_2 in regelmäßigen Zeitabständen das gebildete Stickstoffvolumen gemessen.

Vergleich mit p-Chlorbenzoylperoxyd.

Zunächst wollten wir einen Vergleich der Wirkung des Azoisobuttersäurenitrils mit der des früher untersuchten p-Chlorbenzoylperoxyds durchführen (Tabelle 1).

Die Polymerisate wurden durch Viskositätsmessung des Reaktionsgemisches charakterisiert. Infolge der niedrigen Molgewichte der Polyindene ist eine Reinigung durch Umfällung nicht ohne Verlust der niedrigstmolekularen Anteile möglich. Um einen Aufschluß über die

[3] *J. Thiele* und *K. Heuser*, Liebigs Ann. Chem. **290**, 1 (1896).

Tabelle 1. Polymerisation des Indens bei 100° mit Azoisobuttersäurenitril und p-Chlorbenzoylperoxyd.

Anregung mit 0,001 Mole/Mol Inden	Reaktionsdauer in Stdn.	Polymerisationsumsatz in %	Spezifische Viskosität der Reaktionsmischung η_s	η_s/c l/g
Azoisobuttersäurenitril ...	1	2,1	0,0961	0,0046
	2	2,3	—	—
p-Chlorbenzoylperoxyd ...	1	1,0	0,040	0,0039
	2	1,3	0,051	0,0040

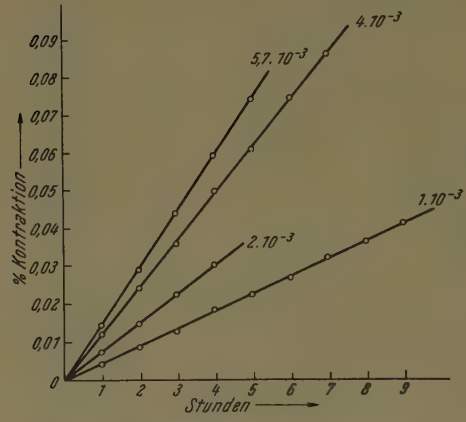


Abb. 2. Dilatometergeraden zu Tabelle 2.

Größe der Molgewichte zu erhalten, wurden bei der schon früher untersuchten thermischen Polymerisation jetzt auch Viskositätsmessungen durchgeführt. Es zeigte sich, daß z. B. nach 10 Stdn. bei 160° die spezifische Viskosität des Reaktionsgemisches 0,0706 betrug. Unter diesen Bedingungen ist nach *Breitenbach* und *Bremer*[1] ein Umsatz von 1,9% mit dem mittleren Polymerisationsgrad $\bar{P} = 4{,}6$ erreicht. Die reduzierte spezifische Viskosität für dieses Produkt ist daher 0,0037 l/g. In der gleichen Größenordnung liegen auch die in Tabelle 1 angegebenen η_s/c-Werte.

Wie man sieht, sind diese Werte für Peroxyd- und Azonitrilanregung sehr ähnlich. Nach allem, was man über die Wirksamkeit der Azoverbindung weiß, ist es von vornherein sehr unwahrscheinlich, daß sie eine Abbruchs- oder Übertragungsreaktion mit der wachsenden Kette eingehen kann. Die übereinstimmenden Werte der reduzierten spezifischen Viskosität machen es aber besonders unwahrscheinlich, daß die früher angenommene Abbruchsreaktion mit dem Peroxyd wirklich stattfindet. Sie zeigen vielmehr, daß beide Substanzen durch ihren Zerfall in Radikale nur als Polymerisationsanreger wirken. Die Zerfallsgeschwindigkeiten bei 100° sind aber offenbar so groß, daß nach 1 Std. schon die Hauptmenge zersetzt ist.

Polymerisationsgeschwindigkeit.

Um die quantitative Beziehung zwischen Zersetzungsgeschwindigkeit der Azoverbindung und Polymerisationsgeschwindigkeit kennenzulernen,

wurden Versuche mit der Azoverbindung bei 50° ausgeführt; die Polymerisation wurde in diesem Falle dilatometrisch verfolgt (Abb. 2).

Die Kontraktionsgeschwindigkeit steigt mit der Konzentration der Azoverbindung in regelmäßiger Weise an. Macht man auch beim Inden die in Anbetracht der kurzkettigen Polymerisate hier freilich besonders heikle Voraussetzung der Unabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der wachsenden Ketten von der Kettenlänge, so sollte bekanntlich bei bimolekularer Abbruchsreaktion der wachsenden Ketten Proportionalität dieser Geschwindigkeit mit der Wurzel aus der Anregerkonzentration vorhanden sein. Das ist, wie Tabelle 2 (Spalte 3) zeigt, nicht der Fall.

Tabelle 2. Kontraktionsgeschwindigkeit bei der Indenpolymerisation mit Azoisobuttersäurenitril bei 50° C.

Mole Azoisobuttersäurenitril/Mol Inden $c_A \cdot 10^3$	Kontraktion Bruchteile/Std. $v_K \cdot 10^5$	$v_K/\sqrt{c_A} \cdot 10^3$	c_A/v_K	
			gef.	ber.
0,99	4,56	1,45	21,7	21,3
1,93	7,50	1,71	25,8	26,0
4,02	12,32	1,94	32,6	33,7
5,72	14,84	1,96	38,6	37,8

Die Zunahme des Quotienten $v_K/\sqrt{c_A}$ mit c_A spricht dafür, daß auch eine Abbruchsreaktion eine Rolle spielt, die in bezug auf die wachsende Kette von erster Ordnung ist. Unter der plausiblen Annahme, daß es sich dabei um eine Reaktion der wachsenden Kette mit dem Monomeren handelt, ergibt sich die Stationäritätsbedingung

$$2\,k_0 \cdot c_A = k_3 \cdot c_{RK}^2 + k_3' \cdot c_{RK} \cdot c_M$$

c_A Konzentration des Azoisobuttersäurenitrils,
c_{RK} Konzentration der wachsenden Ketten,
c_M Konzentration des Monomeren,
k_0 Zerfallskonstante des Azoisobuttersäurenitrils,
k_3, k_3' Geschwindigkeitskonstanten der Abbruchsreaktionen

und daraus durch Einführung der Polymerisationsgeschwindigkeit v_2

$$v_2 = k_2 \cdot c_{RK} \cdot c_M,$$

$$c_A/v_2 = (k_3/2\,k_0 \cdot k_2^2 \cdot c_M^2) \cdot v_2 + k_3'/2\,k_0 \cdot k_2.$$

In diese Beziehung kann die der Polymerisationsgeschwindigkeit proportionale Kontraktionsgeschwindigkeit v_K eingeführt werden. Die Werte für c_A/v_K sind in der vorletzten Spalte von Tabelle 2 enthalten. Wie es die obige Gleichung verlangt, nehmen sie innerhalb der Versuchsgenauigkeit mit v_K zu nach

$$c_A/v_K = 14 + 1{,}6 \cdot 10^5 \cdot v_K.$$

Die nach dieser Gleichung berechneten Werte sind in der letzten Spalte von Tabelle 2 angeführt.

Die Messung der Zersetzungsgeschwindigkeit des Azoisobuttersäurenitrils in Inden ergab, daß es sich tatsächlich um einen nach erster Ordnung verlaufenden Zerfall handelt; die Formulierung der Radikalbildungsgeschwindigkeit $2\,v_0$ mit

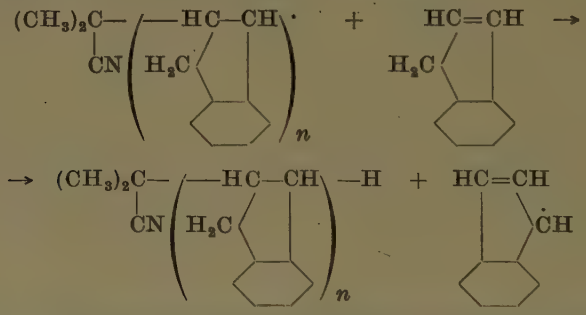
$$2\,v_0 = 2\,k_0 \cdot c_A$$

ist damit experimentell gerechtfertigt. Der Wert der Zerfallskonstante k_0 bei 50° beträgt

$$k_0 = 0{,}011\ h^{-1}.$$

Chemismus.

Die kinetisch wahrscheinlich gemachte Abbruchsreaktion mit dem Monomeren ist auch mit dem chemischen Charakter des Indens, das ja eine Allylgruppierung enthält, zu vereinbaren. Man könnte die Abbruchsreaktion in folgender Weise formulieren:



Das entstehende Indenradikal ist infolge seiner großen Resonanzenergie so stabil, daß seine hauptsächlichste Reaktion der Kettenabbruch mit einem zweiten Radikal ist und nur in untergeordneter Weise Kettenstart durch einseitige Addition des Radikals an die Indendoppelbindung (Kettenübertragung) stattfindet. Dieses Verhalten würde völlig dem von *Bartlett* und Mitarbeitern[4] beim Allylazetat angetroffenen entsprechen, wobei noch zu bedenken ist, daß durch die Stellung der Methylengruppe zwischen Doppelbindung und Benzolring ihre Reaktionsfähigkeit und die Stabilität des entstehenden Radikals im Vergleich zu einfachen Allylverbindungen noch erhöht ist.

Bei Polymerisationsanregung mit Azoisobuttersäurenitril kann auch die Zahl der im Polymeren chemisch gebundenen Radikale durch den Stickstoffgehalt des Polymeren festgestellt werden. Wir haben an den Polymerisaten keine Molgewichtsbestimmungen durchgeführt, so daß wir

[4] *P. D. Bartlett* und *R. Altschul*, J. Amer. chem. Soc. **67**, 812 (1945).

diesbezüglich keine exakten Zahlen angeben können. Das Prinzipielle wird aber durch einen Versuch, der für einige andere durchaus typisch ist, gezeigt. Ein Polyinden, das bei 100° mit einer Anfangskonzentration an Azoisobuttersäurenitril von $1 \cdot 10^{-3}$ Mole/Mol Inden bei einer Polymerisationsdauer von 2 Stdn. erhalten worden war, hatte nach Reinigung durch Umfällen mit Methanol aus Toluollösung, wobei auch niedrigmolekulare Anteile des Polymeren verlorengingen, und Extraktion mit Methanol einen Stickstoffgehalt von 0,27% und eine reduzierte spezifische Viskosität in Toluollösung von 0,0043. Für ein Atom Stickstoff pro Molekel Polymeres würde man aus dem Stickstoffgehalt ein mittleres Molgewicht von etwa 5000 berechnen. Nach den kryoskopischen Molgewichtsbestimmungen von *Breitenbach* und *Bremer*[1] sollte dem gemessenen Viskositätswert etwa ein Molgewicht von 1000 entsprechen. Wenn dieser Wert auch nicht sehr genau ist, so scheint es doch ziemlich sicher zu sein, daß nicht jede Polyindenmolekel ein Stickstoffatom, das heißt eine Radikalendgruppe enthält. Im Sinne des eben diskutierten Reaktionsmechanismus bedeutet das, daß doch mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit über das Indenradikal eine Übertragungsreaktion stattfindet. Dadurch entstehen nämlich Polyindenketten, die keine Radikalendgruppen enthalten. Die gleiche Erklärungsmöglichkeit besteht natürlich für den eingangs erwähnten Befund, daß mit p-Chlorbenzoylperoxyd gestartete Polyindene im Mittel weniger als ein Peroxydbruchstück in der Molekel enthalten.

Mittlerer Polymerisationsgrad.

Eine wichtige Frage ist es natürlich auch, in welcher Weise der mittlere Polymerisationsgrad der Polymerisate von der Konzentration der Azoverbindung abhängt. Zu ihrer Klärung haben wir Polymerisationen bei den in Tabelle 2 angegebenen Konzentrationen ausgeführt und nach Reaktionsdauern unterbrochen, die nach den Dilatometerkurven etwa gleichen Polymerisationsumsätzen entsprachen. Es wurde direkt die Viskosität des Reaktionsgemisches und der Ausgangsmischung gemessen (Tabelle 3).

Tabelle 3. Reduzierte spezifische Viskositäten von Polyindenen bei verschiedenen Azoisobuttersäurenitril-Konzentrationen. Polymerisationstemperatur 50° C.

Konzentration der Azoverbindung in Mole/Mol Inden · 10^3	1,04	2,09	3,99	5,72
Kontraktion in % (ΔV)	0,0412	0,0463	0,0427	0,0438
Spezifische Viskosität des Reaktionsgemisches η_s	0,0148	0,0149	0,0149	0,0164
$\eta_s/\Delta V$	0,36	0,33	0,35	0,37

Die Größe $\eta_s/\Delta V$ kann bei den kleinen Werten der spezifischen Viskosität, die hier gemessen wurden, der Grundviskosität der Polymerisate proportional gesetzt werden. Bei der Berechnung der spezifischen Viskosität wurde die Durchflußzeit der jeweiligen Ausgangslösung zugrunde gelegt. Der Umsatz der Azoverbindung war so gering, daß sein Einfluß ohne weiteres vernachlässigt werden konnte. Die Grundviskosität der entstandenen Polyindene ist also praktisch von der Anregerkonzentration unabhängig. Das bildet einen weiteren Beleg für das Auftreten von Abbruchs- oder Übertragungsreaktionen der wachsenden Kette mit dem Monomeren und läßt darüber hinaus den Schluß ziehen, daß die Geschwindigkeit des Abbruchs zwischen zwei wachsenden Ketten vernachlässigbar klein gegenüber der Summe der Geschwindigkeiten dieser Reaktionen ist.

Zusammenfassung.

Die Geschwindigkeit der Zersetzung von Azoisobuttersäurenitril in Inden und der dadurch angeregten Indenpolymerisation wird gemessen. Die Polymerisate werden durch Viskositätsmessungen charakterisiert.

Die Versuchsergebnisse lassen sich durch die Radikalkettentheorie der Polymerisation quantitativ deuten, wenn eine Abbruchsreaktion zwischen wachsender Kette und Monomeren (Methylengruppe) unter Bildung verhältnismäßig reaktionsträger Indenradikale angenommen wird.

Auch die Ergebnisse der früher ausgeführten Polymerisationsversuche mit Anregung durch Benzoylperoxyd und p-Chlorbenzoylperoxyd entsprechen dem gleichen Reaktionsmechanismus.

Das Solvosystem Phosphoroxychlorid II*[1].

Über das elektrische Leitvermögen der Auflösungen einiger Alkalisalze in flüssigem Phosphoroxychlorid.

Von

V. Gutmann.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 5. Dez. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 31. Jan. 1952.)

Wie verschiedene, meist qualitative, aber nicht systematische Beobachtungen verschiedener Autoren zeigen, ist wasserfreies Phosphoroxychlorid ein relativ gutes Lösungsmittel für zahlreiche anorganische und organische Stoffe. Sein Lösevermögen erinnert an das von flüssigem Schwefeldioxyd, mit dem es auch seine chemische Reaktionsträgheit gegenüber zahlreichen gelösten Stoffen gemeinsam hat. In präparativer Hinsicht wird sich aber Phosphoroxychlorid leichter handhaben lassen, da alle Umsetzungen in flüssiger Phase bei Zimmertemperatur ausgeführt werden können.

Zur Orientierung seien zunächst alle bisher einschließlich der in der vorliegenden Arbeit gesammelte Beobachtungen über die Löslichkeit anorganischer Stoffe in wasserfreiem Phosphoroxychlorid zusammengestellt:

1. Gut lösliche Stoffe:

a) Nach kryoskopischen Messungen vollständig oder erheblich dissoziiert: PCl_5, PBr_5, $AuCl_3$, $BiCl_3$, $BiBr_3$, BiJ_3, JCl_3, SCl_4[2], $PtCl_4$[3].

b) Nach kryoskopischen bzw. konduktometrischen Messungen monomolekular gelöst: $SiCl_4$, $SiBr_4$, $SnBr_4$[2], N_2O_5, OsO_4[4].

---

* Herrn Professor Dr. *A. Skrabal* zum 75. Geburtstag gewidmet.

[1] I.: *V. Gutmann*, Mh. Chem. **83**, 164 (1952).

[2] *G. Oddo* und *M. Tealdi*, Gazz. chim. ital. **33 II**, 427 (1903).

[3] *G. Oddo*, Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. (5) **10**, 452 (1905).

[4] *P. Walden*, Z. anorg. allg. Chem. **68**, 312 (1910).

c) Unter Verbindungsbildung löslich: $AlCl_3$[2], BBr_3[2], $SbCl_5$[5], $SnCl_4$[6], $TeCl_4$[7], $TiCl_4$[8], BCl_3[9].

d) Unter Neigung zur Assoziation löslich: $SbCl_5 \cdot POCl_3$, $SnCl_4 \cdot POCl_3$[2], Cl_2O_7[4].

e) Gefärbte Lösungen ohne nähere Kenntnis ihres Molekularzustandes geben: Chlor, Brom, Jod, NaJ, KJ, RbJ, $RbJCl_2$, $RbJCl_4$, $(CH_3)_3SJ$, $(CH_3)_4NJ$, $(C_2H_5)_4NJ$, MnJ_2, CoJ_2[10], $K_2Cr_2O_7$, K_2CrO_4, $CuCrO_4$, $CuCr_2O_7$, $KMnO_4$[11], JCl[10], $VOCl_3$[12].

f) Farblose Lösungen ohne Angabe des Molekularzustandes der gelösten Stoffe: $AsCl_3$, $AsBr_3$, AsJ_3, $SbCl_3$, $SbBr_3$, SbJ_3, SnJ_4, HgJ_2[10], $FeCl_2$, Br, $KClO_3$, $KBrO_3$[11], $C_6H_5NH_3Cl$[3], JCN[4].

2. Mäßig oder geringfügig lösliche Stoffe: KJO_3, $KClO_4$, KJO_4[11], $FeCl_3$[10], $Hg(CN)_2$[11], $HAuCl_4$[10].

3. Unter elektrolytischer Dissoziation geringfügig bis mäßig lösliche Stoffe[13]*:* LiCl, NaCl, KCl, NH_4Cl, RbCl, CsCl, KF, KBr, KJ, KCN, KCNO, KCNS.

4. Unlösliche Stoffe: KNO_3, $K_2C_2O_4$[11], TlCl[2], AgCl[13], HgCl, $CuCl_2$[11], $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, $ZnCl_2$, $CdCl_2$, $CdBr_2$, CdJ_2[2], $MnCl_2$[11], VCl_3[13], $K_3Fe(CN)_6$[11], P_2O_5, CrO_3, J_2O_5[4].

Die Alkalichloride und Alkalibromide wurden von *Oddo* und *Tealdi*[2] als in Phosphoroxychlorid völlig unlöslich beschrieben. Die im folgenden mitgeteilten Leitfähigkeitsmessungen zeigen jedoch, daß sie nicht nur nicht unlöslich sind, sondern auch, daß der gelöste Anteil merklich elektrolytisch dissoziiert in der Lösung vorliegt. Die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten ihrer Lösungen zeigen in Abhängigkeit von der Konzentration beim Erreichen des Löslichkeitsproduktes einen merkbaren Knickpunkt, so daß diese Messungen auch zur Löslichkeitsbestimmung der genannten Salze dienen können.

Aus Abb. 1 ist zu ersehen, daß das spezifische Leitvermögen von Auflösungen der Alkalichloride mit steigendem Ionenradius des Kations in Abhängigkeit von der Konzentration steiler ansteigt.

Eine ähnliche Abhängigkeit ist auch von der Größe des negativen Ions bei gleichbleibendem Kation festzustellen, wie am Beispiel der

---

[5] *H. Köhler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **13**, 875 (1880). — *R. Weber*, Pogg. Ann. Chem. **125**, 78 (1865).

[6] *W. Casselmann*, Liebigs Ann. Chem. **98**, 213 (1856).

[7] *V. Lenher*, J. Amer. chem. Soc. **30**, 740 (1908).

[8] *O. Ruff* und *R. Ipsen*, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 1783 (1903).

[9] *G. Gustavson*, Z. Chem. (2) **7**, 417 (1871).

[10] *P. Walden*, Z. anorg. allg. Chem. **25**, 212 (1900).

[11] *H. P. Cady* und *R. Taft*, J. physic. Chem. **29**, 1057 (1925).

[12] *F. E. Brown* und *J. E. Synder*, J. Amer. chem. Soc. **47**, 2671 (1925).

[13] Diese Angaben sind der vorliegenden Arbeit entnommen.

Kaliumhalogenide zu sehen ist (Abb. 2). Das Leitvermögen nimmt in dieser Reihe vom Fluorid über Chlorid, Bromid, zum Jodid, also mit zunehmender Größe des Anions, zu. Die im einzelnen erhaltenen Werte werden nicht tabellarisch angeführt, da sie aus den Abbildungen mit hinreichender Genauigkeit ersehen werden können.

Die Lösung des Kaliumjodids ist, wie auch die verschiedener anderer Jodide in Phosphoroxychlorid, braunrot gefärbt. Die Farbe geht aber nicht auf die Gegenwart von freiem Jod zurück, das in der Lösung nicht nachzuweisen ist, sondern ist wahrscheinlich auf die Bildung gefärbter Komplexionen zurückzuführen. Diese zeichnen sich durch ihre Wasserbeständigkeit aus. Hydrolysiert man nämlich eine solche rotbraune Lösung und schüttelt mit Tetrachlorkohlenstoff aus, so bleibt die wäßrige Phase gefärbt, die organische hingegen farblos. Es ist also kein freies Jod vorhanden. Auch *Cady* und *Taft*[11] haben nachgewiesen, daß die Absorptionsspektren der Lösungen von Jod und Kaliumjodid in Phosphoroxychlorid verschieden sind, letztere also kein freies Jod enthalten können. Ähnliche Verhältnisse sind in verflüssigtem Schwefeldioxyd anzutreffen. Die Lösungen zahlreicher Jodide sind gefärbt, da durch Reaktion mit dem Solvens gefärbte Solvationen entstehen[14].

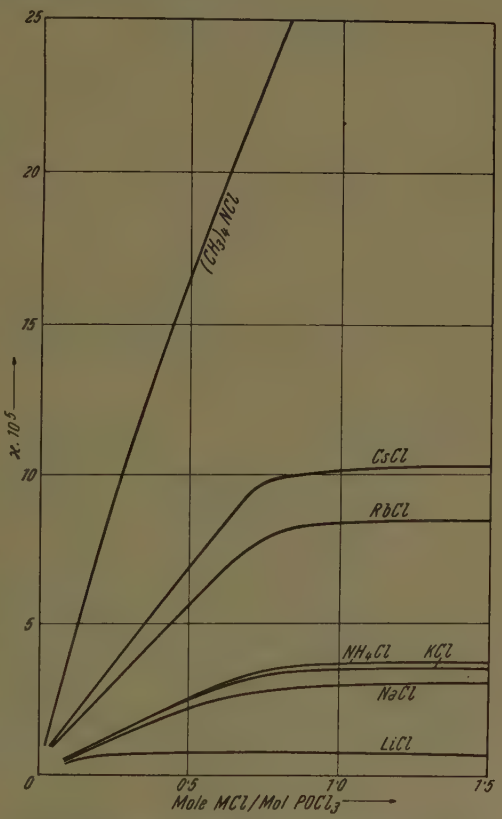


Abb. 1. Spezifisches Leitvermögen der Lösungen von Alkalichloriden in wasserfreiem Phosphoroxychlorid bei 20° C.

Wie Abb. 3 zeigt, ist eine analoge, von der Ionengröße abhängige Gesetzmäßigkeit des Leitfähigkeitswertes bei den Pseudohalogeniden des Kaliums nicht anzutreffen, da im Leitvermögen und in der Löslichkeit

[14] *P. Walden* und *M. Centnerszwer*, Z. physik. Chem. 42, 432 (1903).

von Kaliumcyanid, Kaliumcyanat und Kaliumrhodanid keine ausgeprägten Unterschiede zu beobachten sind.

Am Beispiel des am stärksten dissoziierten Tetramethylammoniumchlorids sei gezeigt, daß auch bei sehr hohen Verdünnungen (10^6 ccm/Mol) die Äquivalentleitfähigkeit noch eine deutlich steigende Tendenz aufweist, so daß ein Extrapolieren auf unendliche Verdünnung nach den für hochverdünnte wäßrige Lösungen starker Elektrolyte gültigen Methoden nicht möglich ist (Tabelle 1). Es lassen sich also für die besprochenen, keinesfalls starken Elektrolyte in Phosphoroxychlorid aus den Leitfähigkeitsmessungen keine Werte für die Grenzleitfähigkeiten ermitteln. Es werden daher die bei hohen Verdünnungen (1000 l/Mol) gemessenen Äquivalentleit-

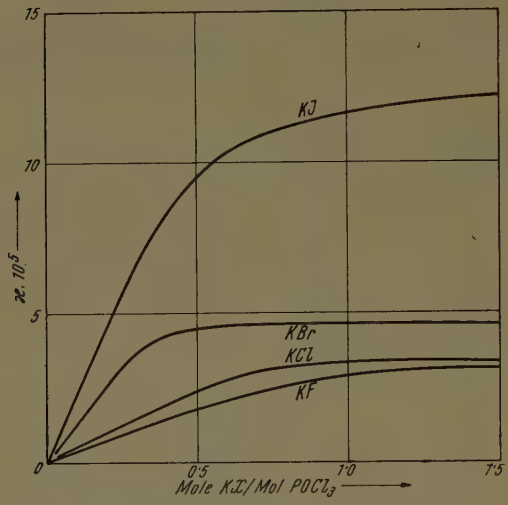


Abb. 2. Spezifisches Leitvermögen der Lösungen der Kaliumhalogenide in Phosphoroxychlorid bei 20° C.

Tabelle 1. Spezifische und Äquivalentleitfähigkeiten von Tetramethylammoniumchlorid in Phosphoroxychlorid bei 20°.

Mole $(CH_3)_4NCl$ / Mol $POCl_3$	Spezifische Leitfähigkeit (Ohm^{-1} cm^{-1})	Mole $(CH_3)_4NCl$ / Liter $POCl_3$	Verdünnung (Liter/Mol)	Äquivalentleitfähigkeit (Ohm^{-1} cm^2)
$5{,}51 \cdot 10^{-5}$	$2{,}27 \cdot 10^{-5}$	$5{,}98 \cdot 10^{-4}$	1670	38,0
$9{,}80 \cdot 10^{-5}$	$3{,}96 \cdot 10^{-5}$	$1{,}06 \cdot 10^{-3}$	946	37,5
$1{,}46 \cdot 10^{-4}$	$5{,}82 \cdot 10^{-5}$	$1{,}58 \cdot 10^{-3}$	633	36,9
$1{,}93 \cdot 10^{-4}$	$7{,}58 \cdot 10^{-5}$	$2{,}01 \cdot 10^{-3}$	498	37,6
$2{,}46 \cdot 10^{-4}$	$9{,}60 \cdot 10^{-5}$	$2{,}66 \cdot 10^{-3}$	377	36,2
$3{,}11 \cdot 10^{-4}$	$1{,}15 \cdot 10^{-4}$	$3{,}37 \cdot 10^{-3}$	297	34,2
$4{,}64 \cdot 10^{-4}$	$1{,}53 \cdot 10^{-4}$	$5{,}02 \cdot 10^{-3}$	199	30,5
$6{,}22 \cdot 10^{-4}$	$2{,}01 \cdot 10^{-4}$	$6{,}64 \cdot 10^{-3}$	151	30,3
$8{,}21 \cdot 10^{-4}$	$2{,}51 \cdot 10^{-4}$	$8{,}90 \cdot 10^{-3}$	112	28,0
$1{,}04 \cdot 10^{-3}$	$2{,}89 \cdot 10^{-4}$	$1{,}12 \cdot 10^{-2}$	89	25,7
$1{,}38 \cdot 10^{-3}$	$3{,}47 \cdot 10^{-4}$	$1{,}49 \cdot 10^{-2}$	67	23,2
$1{,}79 \cdot 10^{-3}$	$4{,}12 \cdot 10^{-4}$	$1{,}94 \cdot 10^{-2}$	53	21,8
$2{,}08 \cdot 10^{-3}$	$4{,}48 \cdot 10^{-4}$	$2{,}26 \cdot 10^{-2}$	43	19,3
$2{,}48 \cdot 10^{-3}$	$5{,}06 \cdot 10^{-4}$	$2{,}68 \cdot 10^{-2}$	37	18,8
$2{,}98 \cdot 10^{-3}$	$5{,}14 \cdot 10^{-4}$	$3{,}23 \cdot 10^{-2}$	31	16,0
$3{,}40 \cdot 10^{-3}$	$5{,}25 \cdot 10^{-4}$	$3{,}67 \cdot 10^{-2}$	27	14,2

fähigkeiten (Abb. 4) zusammen mit den Löslichkeiten der betreffenden Verbindungen in wasserfreiem Phosphoroxychlorid in Tabelle 2 zusammengefaßt.

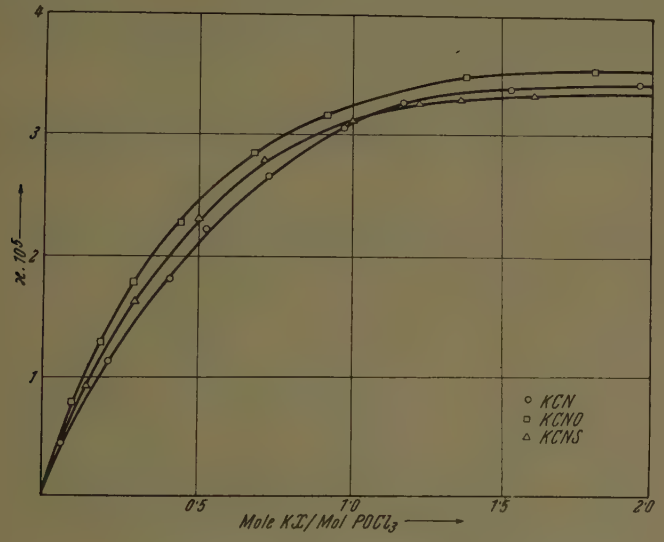


Abb. 3. Spezifisches Leitvermögen von Lösungen der Kaliumpseudohalogenide in Phosphoroxychlorid bei 20° C.

Tabelle 2. Löslichkeit, spezifisches Leitvermögen bei der Sättigungskonzentration und Äquivalentleitfähigkeit einiger Elektrolyte bei $V = 1000$ in wasserfreiem Phosphoroxychlorid bei 20°.

Salz	Löslichkeit (g/Liter)	Spezifische Leitfähigkeit bei Sättigungskonzentration (Ohm^{-1} cm^{-1})	Äquivalentleitfähigkeit bei $V = 1000$ l/Mol
LiCl	0,05	$6{,}6 \cdot 10^{-6}$	4,0
NaCl	0,31	$3{,}0 \cdot 10^{-5}$	6,4
KCl	~ 0,60	$3{,}4 \cdot 10^{-5}$	6,7
NH_4Cl	0,46	$3{,}6 \cdot 10^{-5}$	6,9
RbCl	0,87	$8{,}3 \cdot 10^{-5}$	14,6
CsCl	1,26	$1{,}1 \cdot 10^{-4}$	16,0
$(CH_3)_4NCl$	~ 2,00	$5{,}5 \cdot 10^{-4}$	37,6
KF	~ 0,40	$2{,}6 \cdot 10^{-5}$	6,4
KBr	0,51	$4{,}3 \cdot 10^{-5}$	14,5
KJ	~ 1,71	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$	23,1
KCN	~ 0,73	$3{,}3 \cdot 10^{-5}$	7,2
KCNO	~ 0,80	$3{,}1 \cdot 10^{-5}$	9,0
KCNS	~ 0,76	$2{,}9 \cdot 10^{-5}$	6,6

Der Vergleich der Äquivalentleitfähigkeiten bei hoher Verdünnung zeigt, daß die untersuchten Alkalisalze nur schwache bis mäßige Elektrolyte in Phosphoroxychlorid darstellen. Selbst das Tetramethylammoniumchlorid kann nicht zu den starken Elektrolyten in Phosphoroxychlorid gezählt werden, während die übrigen Alkalichloride noch schwächer dissoziiert in Lösung vorliegen.

Der schon erwähnte Anstieg der Leitfähigkeit mit zunehmenden Ionenradien von Kation oder Anion läßt sich, wie folgt, verstehen: Die

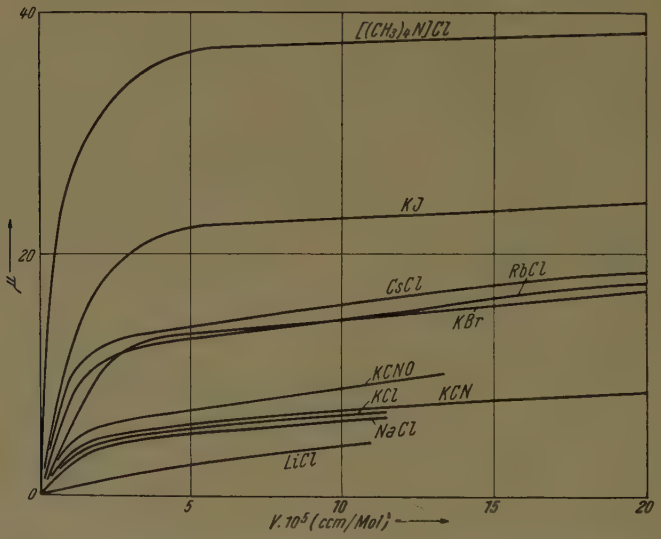


Abb. 4. Äquivalentleitfähigkeiten von Alkalisalzen in Phosphoroxychlorid bei 20° C.

Zunahme der Ionengröße bedingt eine verringerte Ionenbeweglichkeit. Gleichzeitig geht aber mit wachsender Ionengröße eine zunehmende Solvatbeständigkeit Hand in Hand. Da nun der Solvatisierungsvorgang als die energieliefernde Reaktion für die Dissoziation aufgefaßt wird[15], wird letztere dadurch bedeutend erhöht. Die Überschneidung dieser beiden Effekte, der verminderten Ionenbeweglichkeit und der diese überkompensierenden erhöhten Solvatisierungstendenz, bringt es mit sich, daß die dadurch bedingte Zunahme der Dissoziation dem numerischen Wert der Ionengröße nicht proportional ist.

Es ist schwierig, weitere Aussagen aus den Ergebnissen der Experi-

[15] *G. Jander*, Die Chemie in nicht-wäßrigen Lösungsmitteln. Springer. 1949.

mente abzuleiten, da die nur geringe und verschieden große Löslichkeit der untersuchten Verbindungen die Bestimmung vergleichbarer Werte nur in einem sehr engen Konzentrationsbereich zuläßt und anderseits die Extrapolierung auf unendliche Verdünnung selbst bei Kenntnis hoher Verdünnungsstufen sehr unsicher ist, da einerseits die Verdünnungsgesetze aus wäßrigen Lösungen nicht streng auf das Solvosystem Phosphoroxychlorid übertragbar sein werden und anderseits die nur mäßige Dissoziation der untersuchten Elektrolyte die Anwendung einer solchen nicht gestatten würde.

Sowohl in bezug auf die Löslichkeiten, als auch betreffs ihrer elektrolytischen Dissoziation zeigt das Verhalten der Alkalihalogenide in Phosphoroxychlorid weitgehende Ähnlichkeit mit ihrem Verhalten in flüssigem Schwefeldioxyd[15]. Auch in diesem Solvens wird die elektrolytische Dissoziation ihrer Lösungen weitgehend von den Ionengrößen beeinflußt.

Die nur qualitativ beobachtete Temperaturabhängigkeit des Leitvermögens zeigt ähnlich, wie in verflüssigtem Schwefeldioxyd, verschiedene Anomalien. So steigt z. B. die spezifische Leitfähigkeit einer Lösung von Ammoniumchlorid in Phosphoroxychlorid bei Temperaturerhöhung zunächst an, um dann nahe dem Siedepunkt des Lösungsmittels rasch, stark und irreversibel abzufallen. Hier erfolgt offenbar eine Reaktion des Gelösten mit dem Solvens zu komplexen, weniger dissoziierten Verbindungen. Ähnliche Temperatureffekte konnten bei den Pseudohalogeniden des Kaliums beobachtet werden.

Entgegen dem Verhalten der Alkalichloride konnten die Angaben von *Oddo* und *Tealdi*[2] betreffs der Silberhalogenide bestätigt werden. Silberchlorid ist vollkommen unlöslich und bedingt keine meßbare Änderung des Leitvermögens des reinen Solvens.

In experimenteller Hinsicht wurde, wie in der Arbeit I[1] näher ausgeführt wurde, vorgegangen. Die Messungen der Leitfähigkeit erfolgten durch sukzessive Zugabe der festen Anteile der zu untersuchenden Salze zu einer Lösung in wasserfreiem Phosphoroxychlorid. Reinigung und Eigenleitfähigkeit wie in Arbeit I angegeben. Zur Ablesung wurde ein Philoskop verwendet, für dessen leihweise Überlassung ich Herrn Doz. *Maschka* danke. Vor allem im Bereich hochverdünnter Lösungen war bei fast allen Messungen zu beobachten, daß trotz kräftigen Schüttelns die Endwerte sich frühestens nach 20 Min., spätestens nach 40 Min. einstellten. Es zeigt dies, daß die Ionenbildung keineswegs momentan abläuft. Maßgebend hiefür dürfte vor allem die Lösungsgeschwindigkeit sein.

Herrn Prof. Dr. *A. Klemenc* danke ich für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß Alkalihalogenide und Alkalipseudohalogenide in wasserfreiem Phosphoroxychlorid in einem geringen Konzentrationsbereich unter elektrolytischer Dissoziation löslich sind. Das elektrische Leitvermögen ihrer Lösungen wird in Abhängigkeit von der Konzentration ermittelt. Daraus lassen sich Näherungswerte für die Löslichkeiten ableiten und vorwiegend qualitative Aussagen über den dissoziierten Anteil gewinnen. Die Abhängigkeit des Leitvermögens der Alkalihalogenide von den Ionengrößen von Kation und Anion wurde beobachtet und zur Diskussion gestellt.

Zur Kenntnis des Systems: Palladium—Quecksilber*.

Von

H. Bittner und H. Nowotny.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 27. Febr. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 13. März 1952.)

Im Anschluß an die Untersuchungen der Paare Pd(Pt)—Zn(Cd) stellten wir Palladium-Amalgame in abgeschlossenen Jenaer Glasampullen her[1]. Als Ausgangsstoffe wurden mit Äthylen reduziertes Palladiumpulver höchster Reinheit[2] und doppelt destilliertes Quecksilber benützt. Nach innigem Verreiben des Pd-Pulvers mit dem Quecksilber bemerkt man bereits Amalgamierung; der Brei wurde aber zur besseren Homogenisierung in den erwähnten Ampullen 2 Stdn. lang bei 400° C getempert. Anschließend wurden diese zur Rekristallisation der Pulver während 200 Stdn. auf 100° C gehalten. Die Pd-reicheren Proben (bis 50 At.-% Pd) waren pulverförmig. Die Amalgame haben durchwegs ein graues, metallisches Aussehen. Folgende Zusammensetzungen der Proben kamen zur Untersuchung: 11,2; 17,0; 20,0; 23,0; 26,0; 29,0; 34,8% Pd.

Bei der Konzentration von 11,2% Pd sind die Proben noch sehr teigig, so daß vorerst das Gebiet nach der Hg-Seite unberücksichtigt bleiben muß. Das Röntgenogramm einer derartigen Legierung ist außerordentlich linienreich, zeigt jedoch keinerlei Ähnlichkeit mit dem einer *H.-R.-γ*-Phase, obwohl die Zusammensetzung etwa Pd(5)Hg(21) entspricht. Dagegen ergibt die Pulveraufnahme der Legierung mit 17,0% Pd einen deutlichen Hinweis, daß eine solche *H.-R.-γ*-Phase besteht. Allerdings ist sie nicht so einfach wie die ganz typischen *γ*-Phasen aufgebaut. Die Legierung mit 20,0% Pd ist bezüglich ihres Röntgenogramms praktisch identisch mit der vorhergehenden. Heterogenität erkennt man einwandfrei bei dem Amalgam mit 23,0% Pd, dessen Röntgenogramm die Linien

---

* Herrn Prof. Dr. *A. Skrabal* zum 75. Geburtstag gewidmet.

[1] Vgl. etwa *H. Nowotny, E. Bauer, A. Stempfl* und *H. Bittner*, Mh. Chem. **83**, 221 (1952).

[2] Fa. Dr. *Th. Bauer*, Wien.

Tabelle 1. Auswertung einer Pulveraufnahme von PdHg (34,8% Pd) mit Cu—K-Strahlung[3].

Index	$10^3 \sin^2 \Theta$ beob.	$10^3 \sin^2 \Theta$ ber.	Intensität ber.	Intensität beob.
(001)	43,9	43,6	0,5	sehr schwach
(110)	63,5	64,7	0,8	sehr schwach
(111)	108,2	108,0	15,6	sehr stark
(200)	129,6	129,5	6,7	mittel
(201)	173,3	172,8	0,7	mittelschwach
(002)		173,2	2,9	
(112)	237,2	237,9	0,6	sehr schwach
(220)	259,1	258,9	3,4	mittelschwach
(221)	301,8	302,2	0,5	mittel
(202)		302,7	6,1	
(310)	323,2	323,7	0,4	sehr schwach
(311)	365,5	367,0	9,7	stark
(003)	—	389,7	0,1	—
(222)	430,4	432,1	4,6	mittel
(113)	452,9	454,4	4,6	mittel
(312)	496,5	496,4	6,7	sehr schwach
(400)	517,4	517,9	2,2	schwach
(203)	—	519,2	0,4	—
(401)	—	562,2	0,4	—
(330)	580,8	582,5	0,2	schwach
(331)	624,3	625,8	4,9	mittelschwach
(420)	645,3	647,3	5,2	mittelschwach
(223)		648,6	0,4	
(421)	689,3	690,6	0,9	mittel
(402)		691,1	5,5	
(004)		692,5	1,2	
(313)	713,7	713,4	11,0	mittel
(332)	756,7	755,7	0,5	sehr schwach
(114)		757,2	0,5	
(422)	821,1	820,5	18,0	stark
(204)		822,0	7,4	
(510)	—	841,4	1,0	—
(511)	883,3	884,7	33,3	mittel
(403)	906,6	907,6	1,5	sehr schwach
(224)	952,8	951,4	27,5	mittelschwach
(333)	973,3	972,2	33,5	mittel

der γ-ähnlichen Phase und einer weiteren Kristallart enthält, die wegen einer gewissen Verwandtschaft zu der Phase $PtZn_2$ ebenfalls ξ-Phase genannt werden soll. Derselbe Befund trifft auch für die Probe mit 26,0% Pd zu. Ein Unterschied besteht nur darin, daß bei der letztgenannten Probe nur wenig von der γ-Phase zu sehen ist.

Die Legierung mit 29,0% Pd zeigt röntgenographisch neben der ξ-Phase

[3] Einige ganz schwache Fremdlinien wurden nicht mitaufgenommen.

eine neue, die wiederum eine charakteristische ϑ-Phase (PdHg) mit einer $L1_0$-Struktur darstellt. Das Röntgenogramm der Probe mit 34,8% Pd gibt schließlich das fast reine Diagramm der ϑ-Phase. Nach diesen vorläufigen Ergebnissen dürften den drei bisher festgestellten Kristallarten im Bereich von 17 bis 35% Pd die Formeln $PdHg_{2.5}$, $PdHg_{1.5}$ und PdHg zukommen.

Die Phase PdHg fügt sich bestens in die Reihe der bereits bekannten $L1_0$-Typen, wie PdZn und PdCd, ein. Das Röntgenogramm ist in der Tabelle 1 (S. 288) ausgewertet, wobei als berechnete Intensitäten diejenigen von dem annähernd gleichstreuenden PtCd übernommen wurden. Es ergibt sich eine vollkommene Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung. Demnach kristallisiert PdHg mit einer tetragonalen Elementarzelle mit:

$$a = 4{,}27_6\, k\, X \cdot E.$$
$$c = 3{,}68_5\, k\, X \cdot E \text{ und } c/a = 0{,}861_8.$$

Das Achsenverhältnis entspricht etwa jenem von PtZn.

Weitere Mitteilungen folgen.

Über die Reduktion As(III)-haltiger Lösungen mit Natriumamalgam*.

Von

N. Konopik und K. Szlaczka.

Mit 6 Abbildungen.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 23. Febr. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 28. Febr. 1952.)

Über die Reduktion *saurer* As(III)-haltiger Lösungen mit Metallen oder Metallverbindungen kann man in der Literatur einige, vorzüglich analytische Arbeiten[1] finden, aber nur an einer Stelle[2] wird über die Verwendung von Natriumamalgam in *alkalischer* Lösung zur Bestimmung kleinster Mengen Arsen als AsH_3 berichtet. Danach verhalten sich saure wie alkalische As(III)-Lösungen bei der Reduktion mit Natriumamalgam zu AsH_3 ungefähr gleich. Die AsH_3-Ausbeute mit Na-Amalgam soll zwar nicht 100%ig, aber doch nahezu quantitativ und konstanter als mit Zn sein; Konzentrationsangaben werden nicht gemacht.

Bevor wir auf unsere Ergebnisse im folgenden näher eingehen, soll die für die Aufgabe notwendige analytische Grundlage behandelt werden, die erst geschaffen werden mußte und mit deren Hilfe es erst möglich wurde, die zur Klärung notwendigen Versuche *quantitativ* durchzuführen.

I. Analysenverfahren und Arbeitsmethodik.

Für die beabsichtigten Untersuchungen war es nicht nur notwendig, sowohl das in Lösung befindliche Arsen (As^{3+}), als auch das ausgefällte fein verteilte As-Metall, wie auch AsH_3 zu bestimmen, sondern, was ungleich schwieriger war, in *kleinster Menge* möglichst sicher quantitativ

---

* Herrn Prof. Dr. *A. Skrabal* zum 75. Geburtstag gewidmet.

[1] Vgl. die sehr gute Zusammenstellung von *E. Karl-Kroupa* im Handbuch der analytischen Chemie, 3. Teil, Bd. V a γ, S. 92, 193f. Berlin. 1951.

zu erfassen. Viele Vorversuche[3] blieben vergeblich, bis der eine von uns *(S.)* in der von *Kolthoff* vorgeschlagenen amperometrischen Titration von As^{3+} mit $KBrO_3$ und rotierender Pt-Elektrode als Indikator die weitaus genaueste und auch schnellste Methode fand. Bezüglich aller Einzelheiten der Bestimmung sei auf unsere Publikation in der Österr. Chemiker-Ztg. 1951 verwiesen[4]. Hier soll lediglich die Arbeitsmethodik beschrieben werden, die das Aufarbeiten eines Versuches erforderte, bis dann *in jedem Falle* das Arsen amperometrisch titriert wurde. Abb. 1a zeigt das Reaktionsgefäß, das sich als sehr zweckmäßig erwiesen hat, Abbildung 1b eines der drei Absorptionsgefäße für AH_3, deren halbgefettete Schliffe mit Spiralfedern gasdicht verbunden waren.

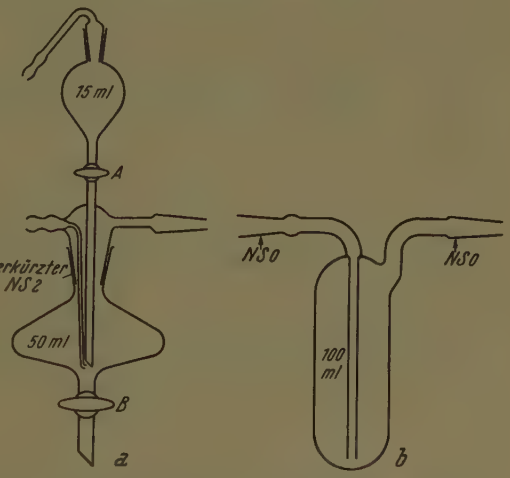


Abb. 1. a) Reaktionsgefäß. b) Absorptionsgefäß für AsH_3.

Ausführung eines Versuches.

Herstellen der Lösungen: p. a. As_2O_3 wurde in einem Meßkolben entsprechender Größe in etwas Lauge gelöst, mit HCl gegen Phenolphthalein neutralisiert und mit einem Glykokoll-NaOH-Puffer von pH 8,53 aufgefüllt. Die kleineren Konzentrationen wurden durch Verdünnen dieser Stammlösung mit dem Puffer hergestellt. Die As(III)-Konzentration der Stammlösung wurde durch Titration getestet. — Für die Versuche mit verschiedenem pH wurden die verwendeten Pufferlösungen in doppelter Konzentration angesetzt und mit demselben Volumen doppelt konzentrierter neutralisierter As(III)-Lösung verdünnt.

Das Amalgam wurde in einer dem *Castner*-Elektrolyseur in verkleinertem Maßstab nachgebildeten Schaukelzelle dargestellt[3]. Als Kathode diente doppelt dest. Hg; als Elektrolyt eine 50%ige Lösung von p. a. NaOH. Das trockene, auf 0,6% Na verdünnte Amalgam wurde im Wasserstrahlvakuum aufbewahrt.

Reduktion: Jeweils 10 ml der As(III)-Lösung wurden in das Reaktionsgefäß einpipettiert, das sofort in den Thermostaten gebracht wurde. In der Zwischenzeit, in der das Reaktionsgefäß samt Inhalt die gewünschte Temperatur annahm, wurden die Absorptionsgefäße mit je 50 ml Bromwasser

[2] *M. T. Kozlovskii, R. Z. Vagapova* und *N. N. Zavalishcheva*, Zavod. Lab. **13**, 549 (1947). Die Arbeit wurde uns erst im Verlauf unserer Untersuchungen aus dem Referat Chem. Abstr. **42**, 4486 i (1948) bekannt.

[3] Hierfür siehe Dissertation *K. Szlaczka*, Universität Wien (1952).

[4] *N. Konopik* und *K. Szlaczka*, Österr. Chemiker-Ztg. **52**, 205 (1951). Bezüglich Destillation siehe ebenfalls diese Arbeit.

beschickt und miteinander verbunden. Nun wurde ein langsamer Gasstrom (CO_2 oder N_2) mit etwa 60 Blasen/Min. eingestellt, wobei eine vorläufig noch mit Quetschhahn geschlossene Abzweigung zum Tropftrichter führte. Nachdem die Absorptionsgefäße an das Reaktionsgefäß angeschlossen waren, wurden in den Tropftrichter jeweils 5 ml 0,6%iges Natriumamalgam (gerade noch flüssig) eingebracht und mit dem an der Gasleitung liegenden Schlift verschlossen. Nun wurden Hahn *A* und der Quetschhahn geöffnet und das Amalgam in den Reaktionsraum gebracht, wobei gleichzeitig ein mit Glocke versehener Kurzzeitmesser auf die gewünschte Reaktionszeit eingestellt wurde. Wenn alles Amalgam im Reaktionsgefäß war, wurden Quetschhahn und Hahn *A* geschlossen, der Schliff geöffnet, etwa 10 ml CCl_4 in den Tropftrichter gefüllt und der Schliff wieder eingesetzt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde sofort der Tetrachlorkohlenstoff in derselben Weise wie das Amalgam in den Reaktionsraum gebracht, wodurch die wäßrige Schicht von der Amalgamoberfläche augenblicklich getrennt wurde[5]. Darnach wurde die Hauptmenge des Amalgams ganz langsam aus dem Reaktionsgefäß durch Hahn *B* abgelassen, bis nur noch ein wenig davon in dem schmalen Rohr über *B* stand. Durch aufsteigenden Wasserstoff wurden letzte Reste von Arsen von der Amalgamoberfläche an die Trennfläche CCl_4-wäßrige Schicht gebracht, so daß nach weiteren 15 Min. Gasdurchleiten (um gelösten AsH_3 möglichst quantitativ zu entfernen) auch der Rest Amalgam sowie ein großer Teil des CCl_4 abgelassen werden konnte.

Analyse: Die Trennung der Arsenfällung von der wäßr. Phase erfolgte durch Absaugen über ein selbstgestopftes Asbestfilter[6]. Das Filtrat, das die ursprünglich eingesetzten 10 ml + Waschwasser enthielt, wurde nach Ansäuern mit HCl direkt amperometrisch titriert. — Das am Asbestfilter zurückgehaltene Metallpulver könnte nach Lösen in konz. heißer H_2SO_4, nach Abkühlen, Verdünnen und Versetzen mit HCl ebenfalls direkt amperometrisch titriert werden, wenn nicht, verursacht durch das „Stauben" des Amalgams während der Reduktion, immer etwas Hg im Niederschlag vorhanden wäre. Da schon Spuren von Hg die amperometrische Bestimmung verhindern, wurde eine Destillation vorgeschaltet[4]. Der Niederschlag wurde mit Bromwasser und H_2SO_4 (1 : 1) gelöst (Hg bleibt praktisch ungelöst), die Lösung durch Filtrieren von den Asbestfasern befreit, ammoniakalisch gemacht und eingedampft. Nach Ansäuern wurde destilliert und das Destillat nach entsprechendem Verdünnen amperometrisch bestimmt. — Der Inhalt der Absorptionsgefäße wurde in der gleichen Weise durch ammoniakalisches Eindampfen von Brom befreit, destilliert und amperometrisch titriert.

Zum Abschluß seien noch kurz Vor- und Nachteile von CO_2 als Rühr- und Trägergas für AsH_3 besprochen. Der Vorteil liegt darin, daß die fortlaufende Zugabe der schwachen Säure CO_2 (zusammen mit dem Glykokoll) die sonst eintretende Erhöhung des pH-Wertes der Lösung während der Reduktion praktisch kompensiert (siehe Tabelle 4, Kolonne 2). Die sich durch die nebenher verlaufende Selbstzersetzung des Amalgams bildende NaOH wird durch das Gas ohne wesentliche Vo-

---

[5] *G. F. Smith* und *L. T. Kurtz*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **14**, 854 (1942).

[6] *I. M. Kolthoff* und *E. Amdur*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 177 (1940).

lumenveränderung neutralisiert, die As(III)-Konzentration daher von dieser Seite her nicht verändert. — Ein Nachteil von CO_2 kann darin liegen, daß es selbst mit Natriumamalgam reagiert[7], allerdings bei bloßem Durchleiten durch das Amalgam offenbar nur sehr langsam. Dabei bildet sich Oxalat und tatsächlich konnten wir in der ausreduzierten Lösung Oxalat, allerdings nur in geringer Menge, nachweisen. Das Normalpotential des Redoxgleichgewichtes

$$C_2O_4^{=} = 2\,CO_{2\,(g)} + 2\,e$$

berechnet sich zu — 0,66 V, liegt also praktisch ebenso tief wie für die Reduktion von AsO_2^- zu As [siehe V, Gl. (2)]. Nach unserem Befund sind aber die Geschwindigkeiten *sehr* verschieden, da Versuche mit N_2 und CO_2 praktisch identische Resultate ergaben (siehe Abb. 4).

II. Umsatz in Abhängigkeit von der As(III)-Konzentration.

Qualitative Vorversuche hatten bereits ergeben, daß bei sehr kleinen As(III)-Konzentrationen bei pH 8 offenbar ausschließlich AsH_3 entwickelt wird; jedenfalls konnte visuell eine Metallabscheidung nicht mehr festgestellt werden. Bei größeren As(III)-Konzentrationen wird dagegen *neben* AsH_3 in steigendem Maße Arsen als feiner schwarzer, rasch gröber werdender Niederschlag gefällt.

Tabelle 1.

10 ml As(III)-Lösung. Ausgangs-pH 8,5. Spülgas CO_2.
5 ml 0,6% Na-Amalgam (= 409 mg Na). Reaktionsdauer 1 Std. Zimmertemperatur.

Grammatome As(III)/L. $\cdot 10^2$	Gesamtes einges. As(III) in γ As = 100%	AsH_3 in γ As	AsH_3 in % Gesamt-As	As gefällt in γ As	As gefällt in %Gesamt-As	As^{3+} noch in Lösung in γ As	As^{3+} noch in Lösung in % Gesamtarsen
10	75740	60400	79,8	10020	13,2	67	0,09
10	75740	60770	80,2	9625	12,7	82	0,11
5	37870	33240	87,8	2529	6,7	45	0,12
5	37870	34180	90,3	2679	7,1	56	0,15
2,5	18935	17700	93,5	562	3,0	48	0,26
2,5	18935	17980	95,0	618	3,3	45	0,24
1	7574	7117	94,0	98	1,3	38	0,5

Die *quantitativen* Versuche wurden bei pH 8,5 in der in I beschriebenen Weise durchgeführt. Tabelle 1 enthält die gefundenen Ergebnisse, die in Abb. 2 und 3 (ausgezogene Kurven) dargestellt sind.

[7] *C. Porlezza* und *G. Ginari-Conti*, Ann. Chim. applicata **1923**, 53. — *H. Hohn*, Österr. Chemiker-Ztg. **53**, 11 (1952). — *F. A. Henglein* und *H. Sontheimer*, Z. anorg. allg. Chem. **267**, 181 (1952).

Tabelle 2.
10 ml As(III)-Lösung. Ausgangs-pH 8,5. Spülgas CO_2.
5 ml 0,6% Na-Amalgam. Reaktionsdauer 1 Std. 60° C.

Grammatome As(III)/L. 10^2	Gesamtes einges. As(III) in γ As = 100%	AsH_3 in γ As	AsH_3 in % Gesamtarsen	As gefällt in γ As	As gefällt in % Gesamtarsen	As^{3+} noch in Lösung in γ As	As^{3+} noch in Lösung in % Gesamtarsen
10	75740	47950	63,3	26740	35,3	75	0,10
5	37870	27820	73,5	8764	23,1	60	0,16
5	37870	27350	72,2	9026	23,8	56	0,15
2,5	18935	15430	81,5	2885	15,2	45	0,24
1	7574	6892	91,0	446	5,9	41	0,54
1	7574	—	—	472	6,2	—	—
0,5	3787	3445	91,0	94	2,5	23	0,6
0,5	3787	3596	94,9	—	—	26	0,7

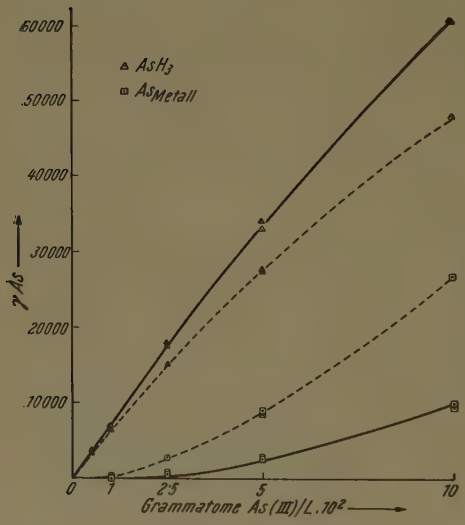


Abb. 2. Umsatz in Abhängigkeit von der As(III)-Konzentration.
—— 20° C. ------ 60° C.

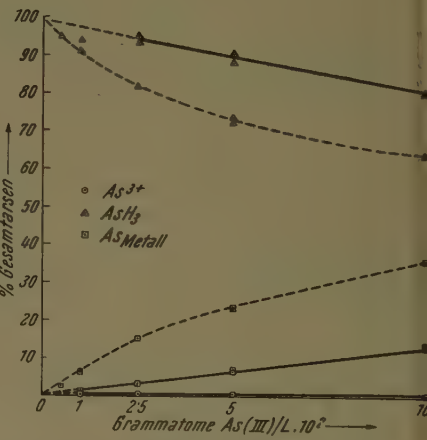


Abb. 3. Umsatz (% Gesamtarsen) in Abhängigkeit von der As(III)-Konzentration.
—— 20° C. ------ 60° C.

Wie man aus Abb. 2 ersieht, nehmen die Mengen von AsH_3 und von Arsen mit der As(III)-Konzentration zu; in der prozentualen Darstellung (Abb. 3) nimmt allerdings nur die As-Menge zu, die AsH_3-Ausbeute dagegen ab. Verlängert man in Abb. 3 die Kurve für Arsen nach links ($c_{As(III)} \rightarrow 0$), so mündet sie direkt in den Nullpunkt, ein Beweis, daß elementares Arsen *bis zu den kleinsten Konzentrationen* an As(III) entsteht. Damit wird aber das Verfahren als *Analysen*-Methode zweifelhaft, da man selbst bei den kleinsten As(III)-Konzentrationen nie die

gesamte Arsenmenge als AsH_3 erhält; für größere As(III)-Konzentrationen ist die Methode ganz unbrauchbar.

III. Umsatz in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Versuche wurden wie unter II, nur in einem auf 60 ± 1° C konstant gehaltenen Thermostaten ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 und in den Abb. 2 und 3 strichliert eingetragen.

Die Ausbeute verschiebt sich, wie ersichtlich, mit steigender Temperatur zugunsten der *Arsenfällung*. In Hinblick auf die analytische Verwendung der Methode müßten sich somit bei Temperaturen unter 20° C günstigere, das heißt quantitativere Resultate erzielen lassen.

IV. Umsatz in Abhängigkeit vom pH.

Durch den in I angeführten Kunstgriff war in allen bisherigen Versuchen das pH der Lösung während der Reaktion auf den Bereich 8,5 bis 9,5 beschränkt worden. Als nächster Schritt sollten Versuche bei *höherem* pH durchgeführt werden. Nach qualitativen Vorproben schien die Menge ausgefälltes Arsen mit steigendem pH zuzunehmen.

Für dieses pH-Gebiet war eine Pufferung durch das saure Trägergas CO_2 nicht mehr zu erwarten. Wir haben daher für alle im folgenden mitgeteilten Versuche gereinigten Stickstoff als Trägergas für AsH_3 gewählt. Bis pH 12 konnte der Glykokoll-NaOH-Puffer verwendet werden; für die höchsten untersuchten pH-Werte wurde zu 0,1 n und 2 n NaOH

Tabelle 3. pH-Abhängigkeit.
10 ml Lösung ($5{,}1 \cdot 10^{-2}$ Grammatome As(III)/l) = 38200 γ As = 100%.
5 ml 0,6% Amalgam. Reaktionszeit 30 Min. Spülgas N_2. Zimmertemperatur.

Ausgangs-pH	AsH_3 in γ As	AsH_3 in % Gesamtarsen	As gefällt in γ As	As gefällt in % Gesamtarsen	As^{3+} noch in Lösung in γ As	As^{3+} noch in Lösung in % Gesamtarsen	Summe %
8,5	33150	86,8	4372	11,5	313	0,8	99,1
9	32370	84,7	5052	13,2	399	1,0	98,9
10	31340	82,1	6077	15,9	387	1,0	99,0
12	29150	76,3	8139	21,3	531	1,4	99,0
13	27290	71,5	9725	25,5	797	2,1	99,1
14,3	8760	22,9	26040	68,2	3007	7,9	99,0

übergangen. Die eingestellten pH-Werte wurden, mit Ausnahme des höchsten Wertes, vor Beginn der Reduktion mit der Antimon-Elektrode überprüft. Während der Reduktion nahm der pH-Wert der Lösungen stetig zu und lag nach Beendigung des Versuches in allen Fällen über 14. Da bei den unter II und III mitgeteilten Versuchen beobachtet werden

konnte, daß die Reaktion schlagartig einsetzt und offenbar in kurzer Zeit beendet ist (siehe V), wurde die Reaktionsdauer auf 30 Min. herabgesetzt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3 und Abb. 4 dargestellt. Auf der Abszisse von Abb. 4 sind die *Anfangs*-pH-Werte eingetragen, da die pH-Abhängigkeit in dieser Darstellung besonders gut zum Ausdruck kommt.

Bis pH 13 überwiegt anteilsmäßig AsH_3, wenn auch seine Menge mit steigendem pH etwa linear abnimmt. Bei pH 14,3 erhält man dagegen nur mehr 23% des vorhandenen As(III) als AsH_3. Die As-Metallausbeute zeigt einen umgekehrten Gang: Bis pH 13 steigt sie zunächst ebenfalls etwa linear an, um dann sprungartig zuzunehmen (bei pH 14,3 sind nach 30 Min. Reaktionszeit bereits 68% der eingesetzten As(III)-Menge als As vorhanden). Was an As(III) nach 30 Min. noch in Lösung verbleibt, kann bis pH 13 praktisch vernachlässigt werden. Bei noch höheren pH-Werten wird der Anteil des noch in Lösung verbliebenen As(III) merklich größer. In Abb. 4 ist weiters der Mengenquotient AsH_3/As_{Metall} strichliert eingetragen, der mit steigendem pH zuerst langsam, dann aber sprunghaft kleiner wird. — Für die Verwendung des Verfahrens als Analysenmethode kämen somit nur pH-Werte bis höchstens 8 in Frage.

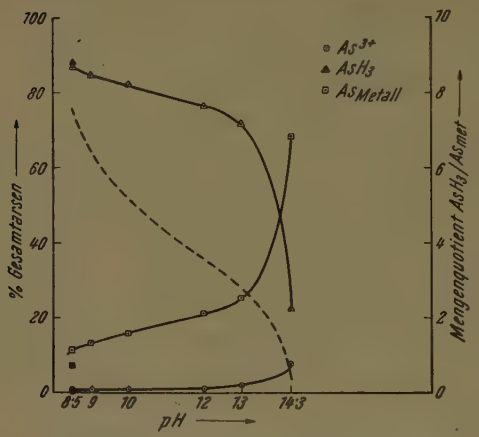


Abb. 4. Links: Umsatz (% Gesamtarsen) in Abhängigkeit vom pH. Rechts: Mengenquotient AsH_3/As_{Metall} in Abhängigkeit vom pH.

Da die Reduktion bis pH 13 nach praktisch 30 Min. zu Ende ist, wurde in Abb. 4 der entsprechende, nach 60 Min. aufgearbeitete Versuch aus II mit vollen Symbolen eingetragen. Wie man sieht, sind die Ergebnisse mit N_2 und CO_2 als Trägergas durchaus vergleichbar, was dafür spricht, daß das bei Verwendung von CO_2 sekundär eingestellte Redoxsystem CO_2/Na-Oxalat keinen besonderen Einfluß auf die As(III)-Reduktion hat (siehe auch I).

V. Umsatz in Abhängigkeit von der Zeit.

Um einen Überblick über die Geschwindigkeit des gesamten Reduktionsvorganges einerseits, sowie über die sich dabei vermutlich abspielenden Einzelreaktionen anderseits zu bekommen, wurden sonst völlig gleiche

Reduktionsversuche an gleichen Volumina einer Lösung bestimmter As(III)-Konzentration bei pH 8 nach verschiedenen, mit der Stoppuhr gemessenen Zeiten unterbrochen. Das augenblickliche Stoppen der Reaktion geschah sehr wirksam durch Zusatz von CCl_4 (siehe I, S. 292). Als Trägergas wurde wie in den Versuchsreihen II und III CO_2 verwendet. Der Arsenniederschlag fällt so fein an, daß er bei den in den ersten Minuten abgestoppten Versuchen bei sofortigem Absaugen durch das sonst gut bewährte Asbestfilter ging.

Orientierende quantitative Vorversuche an einer 0,1 Grammatom As(III)/l enthaltenden Lösung erwiesen, daß die gewählte Konzentration zu hoch war. Das Aufarbeiten der einzelnen Produkte gestaltete sich, besonders für die As-Fällungen, äußerst schwierig. Immerhin ergab sich eindeutig der merkwürdige Befund, daß nach 2,5 bzw. 5 Min. *wesentlich höhere* As-Mengen gefunden wurden als nach 60 Min.

Tabelle 4. Zeitlicher Ablauf der Reaktion.
10 ml Lösung ($5{,}1 \cdot 10^{-2}$ Grammatome As(III)/l) = 38200 γ As = 100%. 5 ml 0,6% Amalgam. Ausgangs-pH = 7,95. Spülgas CO_2. Zimmertemperatur.

Reaktionszeit [Minuten]	End-pH	AsH_3 in γ As	AsH_3 in % Gesamtarsen	As gefällt in γ As	As gefällt in % Gesamtarsen	As^{3+} noch in Lösung in γ As	As^{3+} noch in Lösung in % Gesamtarsen
2,5	9,0	18200	47,6	8097	21,2	11150	29,2
2,5	9,0	22360	58,5	7883	20,6	6998	18,3
5	8,9	30420	79,6	5091	13,3	2214	5,8
5	8,9	31770	83,2	3933	10,3	2052	5,4
10	8,8	32290	84,5	4517	11,8	904	2,4
10	8,8	32550	85,2	4229	11,1	955	2,5
30	8,7	32660	85,5	3976	10,4	455	1,2
60	8,4	33780	88,4	3530	9,2	82	0,2
60	8,5	34140	89,4	3357	8,8	94	0,2

Für die endgültigen Versuche wurde daher die halbe Konzentration gewählt, also $5 \cdot 10^{-2}$ Grammatome As(III)/l. Das pH betrug zu Anfang 7,95; die pH-Werte jeweils nach der Reduktion wurden mit der Antimonelektrode gemessen. In Tabelle 4 und Abb. 5 sind die erhaltenen Ergebnisse eingetragen.

Wie man sieht, spielt sich die Reaktion praktisch vollständig in den ersten Minuten ab; die folgenden 50 Min. bewirken nur mehr eine geringe Veränderung der Verteilung auf As, AsH_3 und As^{3+}. In der Reaktionsperiode nimmt die As(III)-Konzentration rapid ab und beträgt nach 10 Min. nur mehr 2,5% des eingesetzten Gesamtarsens. Die AsH_3-Kurve steigt in derselben Zeit sehr steil an, im weiteren Verlauf nur noch recht flach. Interessant ist jedoch wieder der Verlauf der As-Kurve, die in

den ersten Minuten einen *Maximalwert* durchlaufen muß, um dann — antibat der AsH_3-Kurve in diesem Zeitabschnitt — langsam weiter abzusinken. Die Reproduzierbarkeit der Messungen ist so gut, daß an dem Verlauf der einzelnen Kurven kein Zweifel besteht, wenn auch naturgemäß die in den ersten Minuten erhaltenen Werte etwas stärker

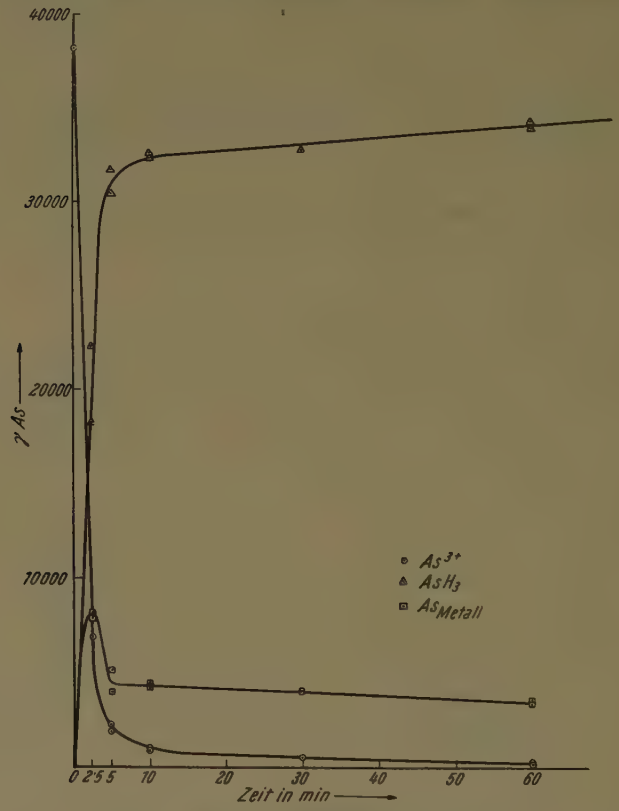


Abb. 5. Umsatz in Abhängigkeit von der Zeit.

streuen. Aus dem Auftrag der Werte $\log \gamma_{As}$ der einzelnen Komponenten As, AsH_3 und As^{3+} gegen die Zeit t sieht man, daß nur die ersten 6 Min. für das Reaktionsgeschehen wirklich von Bedeutung sind (Abb. 6). Betrachten wir zunächst die As^{3+}-Kurve, so kann man, insofern man sich auf die vorhandenen Punkte stützt, eine Grenzgerade durch die erste Reaktionsperiode legen, das heißt die Reaktion ist hier mit Bezug auf As(III) von erster Ordnung; die Geschwindigkeitskonstanten bis $t = 5$ Min. schwanken nur unbedeutend. In diesem Abschnitt sinkt $c_{As^{3+}}$ um rund 1,5 Zehnerpotenzen. Für heterogene Reaktionen

1. Ordnung kann nach *Nernst*[8] die *Diffusion* der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang sein, wenn die Vorgänge in der Grenzschicht relativ genügend rasch verlaufen. Ehe wir auf diese Vorgänge näher eingehen, seien noch kurz die Kurven von As und AsH_3 diskutiert. Die As-Bildungsgeschwindigkeit nimmt nach 2,5 Min. stark ab, um dann praktisch konstant zu bleiben (in Wirklichkeit sinkt die Kurve schwach weiter ab). Die AsH_3-Bildungsgeschwindigkeit verhält sich gerade umgekehrt.

VI. Zum Reaktionsmechanismus.

Die Frage, welche Reaktionen sich in der Grenzschicht und welche Reaktionen sich im Innern der Lösung abspielen können, scheint bei der Fülle der Möglichkeiten zunächst schwer zu beantworten. Das eingestellte pH ist 8,5 bis 9,5; die erste Dissoziationskonstante der arsenigen Säure[9] beträgt $8{,}4 \cdot 10^{-10}$, das heißt es liegen vergleichbare Mengen von $HAsO_{2(aq)}$-Molekeln und AsO_2^--Ionen vor. Für die Redoxpotentiale der einzelnen Vorgänge berechnet man:

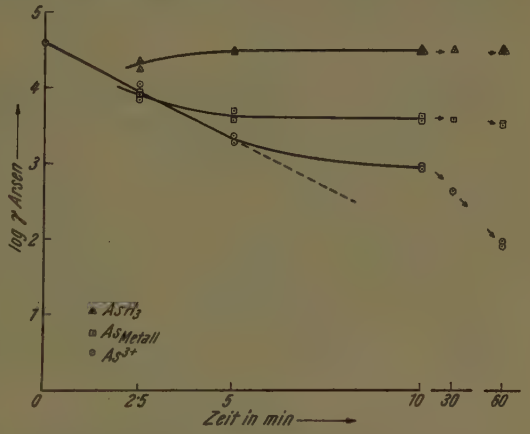


Abb. 6. $\log \gamma_{As}$ in Abhängigkeit von der Zeit.

$$\text{Na}\,(0{,}6\%) = \text{Na}^+\,(1\,n) + e \qquad -1{,}9\ \text{V.} \quad (1)$$

$$4\,OH^- + As = AsO_2^- + 2\,H_2O + 3\,e \qquad -0{,}68\ \text{V.} \quad (2)$$

$$3\,OH^- + As = HAsO_{2(aq)} + H_2O + 3\,e \qquad -0{,}58\ \text{V.} \quad (3)$$

$$7\,OH^- + AsH_{3(g)} = AsO_2^- + 5\,H_2O + 6\,e \qquad -1{,}02\ \text{V.} \quad (4)$$

$$6\,OH^- + AsH_{3(g)} = HAsO_{2(aq)} + 4\,H_2O + 6\,e \qquad -0{,}98\ \text{V.} \quad (5)$$

$$3\,OH^- + AsH_{3(g)} = As + 3\,H_2O + 3\,e \qquad -1{,}37\ \text{V.} \quad (6)$$

Vorgang (1) bestimmt das verfügbare Potential. Was die übrigen Vorgänge angeht, ist es unnötig, ihre Normalpotentiale auf die bei unseren Versuchen herrschenden As(III)- bzw. OH^--Konzentrationen umzurechnen, da sich wohl die Absolutwerte nach weniger negativen Werten, die Werte zueinander aber nicht wesentlich verschieben. Von allen Vorgängen hat nun (3) das positivste Potential, sollte also rein thermodynamisch bevorzugt stattfinden. Aus Abb. 6 kann man außerdem mit

[8] *W. Nernst*, Z. physik. Chem. **47**, 52 (1904).
[9] *Fusao Ishikawa* und *Isao Aoki* über Chem. Zbl. **1940 II**, 177.

einiger Sicherheit entnehmen, daß die As-Bildungsgeschwindigkeit zu Beginn der Reaktion sehr groß sein muß. Daß die hiermit als Primärvorgang wahrscheinlich gewordene As-Bildung tatsächlich den Primärvorgang darstellt, läßt sich *polarographisch* zeigen. Elektrolysiert man nämlich eine 0,01 Grammatome As(III)/l enthaltende Lösung (pH 8,5) bei einem konstanten Potential von — 1,4 V (geg. n-H_2/H^+) an der Tropfkathode, so erhält man nach etwa 10 Min. am Bodenquecksilber einen schwarzen Fleck (As ist in Hg praktisch unlöslich[10]), während die As-freie Grundlösung, der Glykokoll-NaOH-Puffer in gleicher Weise behandelt, keinen Fleck ergibt. Bei — 1,4 V erhält man auch im Polarogramm der As(III)-Lösung eine Welle mit Maximum. As(III) wird somit an Hg, wenn auch mit großer Überspannung, zu As reduziert. Danach ist es kaum wahrscheinlich, daß die Bildung von AsH_3 nach einer der oben angeführten Gleichungen erfolgt. Es ist aber bekannt, daß sich Arsenverbindungen und auch As-Metall durch naszierenden, also mindestens teilweise atomaren Wasserstoff in AsH_3 überführen lassen. Die in unseren alkalischen Lösungen zwar geringe, aber stets vorhandene Selbstzersetzung des Amalgams bewirkt eine dauernde Wasserstoffentwicklung und atomarer Wasserstoff würde nach

$$As + 3\,H = AsH_{3(g)}$$

mit — 107,5 kcal exergon reagieren. Für die Auffassung spricht auch unser Befund, daß die AsH_3-Bildungsgeschwindigkeit auch dann noch zunimmt, wenn die As-Bildungsgeschwindigkeit bereits wieder abnimmt.

Eine Aufschlämmung von frisch gefälltem, gut ausgewaschenem Arsen in Glykokoll-NaOH-Puffer von pH 8,5 gibt, mit Natriumamalgam versetzt, schon nach kurzer Zeit AsH_3 (nachgewiesen durch Schwärzung von $AgNO_3$-Papier). — Man kann aber auch beobachten, daß in solchen Proben, die in der ausreduzierten Lösung suspendiertes Arsen über noch unverbrauchtem Amalgam enthalten, nach einiger Zeit (Tagen) das Arsen wieder völlig verschwunden ist. Neben der Reduktion zu AsH_3 kommt hier aber auch Auflösung durch Oxydation in Frage. So wurde eine Aufschlämmung von frisch gefälltem, gut ausgewaschenem Arsen in reinem Glykokoll-NaOH-Puffer (pH 8,5) 72 Stdn. stehengelassen, dann das feste Arsen abgetrennt und in 10 ml Lösung 487 γ As gefunden. Bekanntlich ist feinverteiltes Arsen sogar gegen lufthaltiges Wasser empfindlich, mehr noch gegen Laugen[11].

Zur Frage der Stabilität von AsH_3 sei darauf verwiesen, daß AsH_3 in Wasser zu 0,2 ml/1 ml H_2O löslich sein soll und ein starkes Reduktionsmittel darstellt. Eine Reaktion nach

---

[10] *M. Hansen*, Der Aufbau der Zweistofflegierungen, S. 184. Berlin. 1936. — *H. Hohn*, Österr. Chemiker-Ztg. **49**, 20 (1948).

[11] Siehe Anm. 1, S. 79.

$$AsH_{3(aq)} + HAsO_{2(aq)} = 2\,As + 2\,H_2O \qquad \Delta F = -55\ \text{kcal}$$

ist sicher anzunehmen, da AsH_3, in eine As(III)-Lösung von pH 8,5 eingeleitet, kolloidales Arsen gibt, das mit der Zeit ausflockt. Bei Zimmertemperatur ist AsH_3 thermisch stabil. An Hg und an den As-Flocken dürfte er sich zwar zersetzen, doch ist die Wahrscheinlichkeit dafür sicher ziemlich gering. Dagegen ist ein durch OH^--Ionen bewirkter Zerfall nach Gl. (6) anzunehmen. Zur Abschätzung der Rolle aller dieser Reaktionen wären genaue Versuche in der ersten Reaktionsperiode nötig.

Abschließend kann man sagen, daß bei konstantem pH, bei konstant gehaltener Amalgam-Oberfläche und bei überschüssigem Amalgam die Primärreaktion die Reduktion zu Metall sein dürfte und daß die AsH_3-Bildung nach kurzer Induktionszeit sekundär in dem Maß einsetzt, als überspannter Wasserstoff entwickelt wird. Die AsH_3-Ausbeute hängt somit eng mit der Wasserstoffentwicklung zusammen und diese ist bei Natriumamalgam in stark *alkalischer* Lösung gering. Eine gewisse Parallele dazu bieten vielleicht die von *L. Ramberg*[12] ausgeführten *elektrolytischen* Reduktionsversuche von As(III) an Hg-Kathoden (die Zusammensetzung der Lösung ist aus dem Referat leider nicht ersichtlich); hierbei wurde festgestellt, daß die Bildung von AsH_3 mit der recht raschen Reduktion zu metallischem Arsen nicht Schritt hält und dieses, einmal gebildet, nur mehr sehr langsam weiterreagiert.

Zusammenfassung.

Die Reduktion alkalischer, As(III)-haltiger Lösungen mit Natriumamalgam wurde untersucht. Analysenverfahren und Arbeitsmethodik werden beschrieben. Die Abhängigkeit des Umsatzes von der As(III)-Konzentration, der Temperatur, dem pH und der Zeit wird aufgezeigt und der mögliche Reaktionsmechanismus diskutiert. Nach den erhaltenen Ergebnissen unterliegt die Verwendung dieser Reaktion für die quantitative Analyse von Arsen gewissen Bedenken.

Es ist uns ein aufrichtiges Bedürfnis, Herrn Prof. *L. Ebert* für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit zu danken.

---

[12] Über das Referat in Chem. Zbl. 1919 I, 905.

Die Molekülspektren gesättigter Fünferringe*.

(Tetrahydrofuran, Tetrahydrothiophen, Pyrrolidin und N-Methylpyrrolidin.)

Von

H. Tschamler und H. Voetter.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien und dem Institut für Verfahrenstechnik der Technischen Hochschule Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 16. Febr. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 28. Febr. 1952.)

Während für die Dreierringe *Cyclopropan*[1], *Äthylenoxyd*[2], *Äthylensulfid*[3], *Äthylenimin*[3, 4] und *N-Methyläthylenimin*[4] die Molekülspektren bekannt sind und eine Zuordnung der Normalschwingungen zu den entsprechenden Schwingungsformen weitgehend gesichert durchgeführt ist, sind *gesättigte Fünferringe* — mit Ausnahme des Cyclopentans[5] — bisher noch wenig untersucht worden. Da uns die im Titel der Arbeit angeführten Substanzen in sehr reinem Zustand zur Verfügung standen[6], wurden von ihnen Ultrarot- und teilweise auch Ramanspektren aufgenommen. Wegen des chemischen und spektroskopischen Interesses an solchen Ringsystemen soll eine Analyse der Molekülspektren versucht werden.

---

* Herrn Prof. Dr. *A. Skrabal* zum 75. Geburtstag gewidmet.

[1] *J. W. Linnett*, J. chem. Physics **6**, 692 (1938). — *G. Herzberg*, Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. II, S. 352. 1949.

[2] *G. Herzberg*, Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. II, S. 340. 1949. — *H. H. Günthard, B. Messikommer* und *M. Kohler*, Helv. chim. Acta **33**, 1809 (1950). — *H. W. Thompson* und *W. T. Cave*, Trans. Faraday Soc. **47**, 946 (1951).

[3] *H. W. Thompson* und *W. T. Cave*, Trans. Faraday Soc. **47**, 951 (1951).

[4] *H. T. Hoffman* jr., *G. E. Evans* und *G. Glockler*, J. Amer. chem. Soc. **73**, 3028 (1951).

[5] *F. A. Miller* und *R. G. Inskeep*, J. chem. Physics **18**, 1519 (1950).

[6] Herrn Prof. Dr. *A. Müller* (I. Chem. Lab. d. Univ. Wien) sagen wir für die Überlassung der Präparate unseren besten Dank.

I. Meßmethodik.

Das Ramanspektrum des *Tetrahydrothiophens* wurde mit der normalen Anordnung nach *K. W. F. Kohlrausch* und mittels eines Spektrographen mit *Försterling*schem Dreiprismensatz bestimmt [Anregung mit Hg e und k; Filter: verd. $NaNO_2$ mit sehr wenig Rhodamin 6 GDN extra; Plattenmaterial: Super Fulgur *(Raman)*, *(Guilleminot)*]. Die Ausmessung erfolgte mit einem *Zeiß*schen Schnellphotometer; die Intensitäten sind geschätzt[7].

Die Messung der Ultrarotspektren erfolgte mit einem Infrared-Spectrometer der Fa. *Perkin-Elmer* (Modell 12 C) im Bereich zwischen 2,7 und 15 μ (NaCl-Prisma) mit automatischer Spaltveränderung; da sämtliche Substanzen flüssig sind, wurden sie zwischen NaCl-Fenstern mit der nicht definierten, ungefähren Schichtdicke von einigen 0,001 mm aufgenommen.

II. Meßergebnisse.

A. Tetrahydrofuran.

Das Ramanspektrum wurde einerseits von *K. W. F. Kohlrausch* und *A. W. Reitz*[8], anderseits von *H. Luther*, *F. Lampe*, *J. Goubeau* und *B. W. Rodewald*[9] bestimmt. Die beiden Messungen unterscheiden sich nur darin, daß die bei den Autoren *K.* und *R.* angeführten Linien 651 und 1104 cm^{-1} mit den Intensitäten (0, ?) von *H. Luther* und Mitarb. nicht gefunden werden konnten.

Das Ultrarotspektrum wurde von uns gemessen. Das Bild des Spektrums bei *O. D. Shreve*, *M. R. Heether*, *H. B. Knight* und *D. Swern*[10] stimmt mit unserer Aufnahme in den starken Banden völlig überein.

Tabelle 1 bringt die beobachteten Frequenzen im Raman- und Ultrarotspektrum; in Abb. 1 (A) ist das Ultrarotspektrum abgebildet.

Allgemein gilt für alle Tabellen dieses Abschnittes: in der Rubrik „Raman" stehen in der 1. Spalte die beobachteten Frequenzen, in der 2. Spalte die Intensitäten (b = breit; sb = sehr breit) und in der 3. Spalte der Depolarisationsgrad ϱ; in der Rubrik „Ultrarot" stehen in der 1. Spalte die Frequenzlagen der Bandenmaxima und in der 2. Spalte deren Intensitäten (sschw = sehr schwach; schw = schwach; m = mittel; st = stark; sst = sehr stark).

B. Tetrahydrothiophen.

Das Ramanspektrum ist in der Literatur nicht aufzufinden und wurde daher von uns bestimmt (siehe Tabelle 2; in Spalte 3 der Rubrik „Raman" bedeuten die Buchstaben e, f, g, k, i die Hg-Linien, mit denen die beobachteten Frequenzen der 1. Spalte angeregt wurden). Polarisationsmessungen konnten leider nicht durchgeführt werden.

---

[7] Wir danken Herrn Pd. Dr. *M. Stein* (Phys.-chem. Inst. d. Techn. Hochsch. Wien) für die uns zur Verfügung gestellte Apparatur.

[8] Z. physik. Chem., Abt. B **45**, 249 (1940).

[9] Z. Naturforsch. **5a**, 34 (1950).

[10] Analyt. Chem. **23**, 277 (1951).

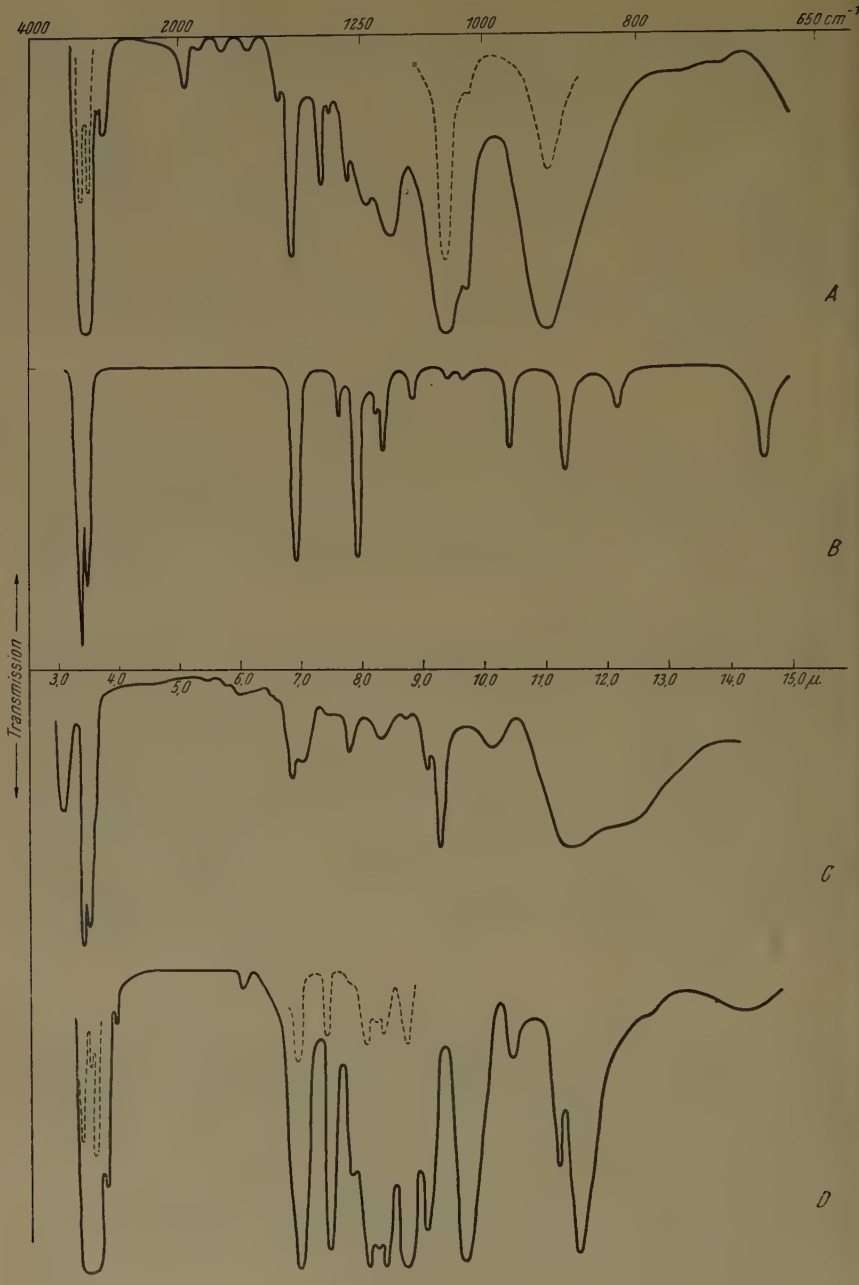


Abb. 1. Ultrarotspektren von Tetrahydrofuran (A), Tetrahydrothiophen (B), Pyrrolidin (C) und N-Methylpyrrolidin (D).

Vom Ultrarotspektrum lag bisher nur ein Bild[11] vor; es wurde deshalb von uns aufgenommen [Tabelle 2 und Abb. 1 (B)]. Die in Tabelle 2 mit einem Stern versehenen Frequenzen und deren Intensitäten wurden der Literatur entnommen[11]. Es sei noch bemerkt, daß weder dort noch bei unserer Aufnahme zwischen 1450 und 2860 cm^{-1} auch nur schwache Banden beobachtet werden konnten.

Tabelle 1. Raman- und Ultrarotfrequenzen des Tetrahydrofurans.

Raman[8, 9]			Ultrarot	
(cm^{-1})	I	ϱ	(cm^{-1})	I
215	0			
276	1/2, b			
596	1/2, b			
651	0, ?			
913	12	0,10	910	sst
964	1/2, ?			
1028	5, b	0,89	1031	sst
1071	1	0,88	1069	sst
1104	0, ?			
1174	1, b	0,69	1180	st
1234	3, sb	0,77	1238	m
			1290	m
			1338	schw
			1367	m
1452	4, b	0,81	1460	st
1486	4, b	0,89		
			1508	schw
			1634	sschw
			1754	sschw
			1867	sschw
			1961	schw
2656	1/2		2666	m
2717	2		2724	m
2865	10, sb	0,20	2865	sst
2938	5, sb	0,35		
			2958	sst
2975	5, sb	0,35		

C. Pyrrolidin.

Aufnahmen des Ramanspektrums liegen von *K. W. F. Kohlrausch* und *A. W. Reitz*[8] vor; das Ultrarotspektrum wurde nur im *nahen* Ultrarot photographisch aufgenommen[12], was für unsere Diskussion nicht verwendbar ist. Abb. 1 (C) zeigt das von uns bestimmte Ultrarotspektrum, Tabelle 3 bringt eine Zusammenstellung der Raman- und Ultrarotfrequenzen.

D. N-Methylpyrrolidin.

Die Ramanfrequenzen in Tabelle 4 stammen von *K. W. F. Kohlrausch* und *A. W. Reitz*[8]; das Ultrarotspektrum wurde von uns aufgenommen [Abb. 1 (D) und Tabelle 4].

E. Cyclopentan.

Von uns wurden keine Messungen durchgeführt, da aber Cyclopentan das Modell für die gesättigten Fünferringe darstellt, wurden die beobachteten Raman- und Ultrarotfrequenzen von *F. A. Miller* und *R. G. Inskeep*[5] in Tabelle 5 wiedergegeben; diese Autoren haben auch eine Zuordnung der auftretenden Frequenzen zu den entsprechenden Normalschwingungsformen durchgeführt.

[11] *Landoldt-Börnstein*, Physikalisch-chemische Tabellen, Bd. I/3 (Erg.-Bd. zu I/2), S. 651. 1951.

[12] *O. Merkelbach*, Z. angew. Photogr. Wiss. Techn. **1**, 33 (1939).

III. Versuch einer Frequenzzuordnung.

A. Allgemeines.

In dem Spektrum eines nichtlinearen Moleküls sind $3N-6$ (N = Zahl der Atome) Normalschwingungen zu erwarten. Ob alle oder nur gewisse Grundschwingungen auch experimentell gefunden werden können, hängt von den Symmetrieeigenschaften des betrachteten Moleküls ab; je höher die Symmetrie, desto weniger, je niederer die Symmetrie, desto mehr Normalschwingungen sind beobachtbar. Mit Erhöhung der Symmetrie verschärfen sich auch die „Auswahlregeln", das heißt es können in den den speziellen „Punktgruppen" zugehörigen „Rassen" nicht mehr die Ramanfrequenzen auch im Ultrarot und umgekehrt die Ultrarotfrequenzen im Ramaneffekt immer beobachtet werden; bei gewissen „Punktgruppen" besteht sogar das Alternativverbot (entweder Raman- oder Ultrarotaktiv), ja es können sogar die Normalschwingungen einer bestimmten „Rasse" — bei hoher Symmetrie des betrachteten Moleküls — sowohl Raman-verboten als auch Ultrarot-inaktiv sein [vgl. hierzu: *K. W. F. Kohlrausch*, „Der Smekal-Raman-Effekt", Erg.-Bd., § 7, S. 35 (1938)].

Tabelle 2. Raman- und Ultrarotfrequenzen des Tetrahydrothiophens.

Raman			Ultrarot	
(cm^{-1})	I	angeregt	(cm^{-1})	I
296	0	e		
472	5	e, f, k	470*	m
520	1, b	e, k	517*	st
690	20	e, f, g, k, i	687	m
822	1	e, k	820	schw
883	4	e, f, k	881	m
958	3	e, k	958	m
1037	2	e, k, i	1036	sschw
			1063	sschw
1094	2	e, k		
1140	1	e, k	1131	schw
			1197	m
1217	?	k	1213	schw
1257	1/2	e, k	1259	st
1281	1/2	e, k		
			1308	schw
1444	5	e, k	1441	st
			2864	st
2917	2	e, k, i		
			2933	sst
2956	3	e, k, i		
2967	3	e, k, i		

Nimmt man bei den gesättigten Fünferringen als höchste Symmetrieform einen *ebenen* Fünferring an, so gehört den Symmetrieelementen nach *Cyclopentan* zur Punktgruppe D_{5h} (C_5^z, C_2, σ_h), *Tetrahydrofuran*, *Tetrahydrothiophen* und *Pyrrolidin* zu C_{2v} (C_2, σ_h) — wobei bei *Pyrrolidin* angenommen wird, daß das H-Atom am Stickstoff in einer Symmetrieebene senkrecht zur Gerüstebene liegt — und *N-Methylpyrrolidin* zu C_s (σ_h). Diese allgemeine Zuordnung der gesättigten Fünferringe zu den

Tabelle 3. Raman- und Ultrarotfrequenzen des Pyrrolidins.

Raman[a]			Ultrarot	
(cm^{-1})	I	ϱ	(cm^{-1})	I
219	0			
262	1/2			
303	1/2, b			
349	1/2			
593	1/2			
			827	st (Schulter)
			877	st
898	6, b	0,11		
920	2, b			
975	1, b	0,84	977	m (Schulter)
			995	m
025	2, b			
083	1/2	0,80	1080	st
108	1/2	0,52	1105	m
155	0		1149	schw
			1205	m
218	1, sb	0,70		
286	1/2, b	0,84	1282	m
334	0, ?		1333	schw
			1418	m
452	4, b	0,81	1457	m
482	2, b		1482	schw (Schulter)
			1538	sschw
			1667	sschw
			1754	sschw
			1834	sschw
320	3, b			
372	5, b	0,21	2865	sst
912	3, b			
958	4, sb	0,37	2950	sst
			3267	st
304	2, b	p		
351	2, b	p		

Tabelle 4. Raman- und Ultrarotfrequenzen des N-Methylpyrrolidins.

Raman[a]		Ultrarot	
(cm^{-1})	I	(cm^{-1})	I
228	1/2		
268	1/2		
347	2		
379	2		
454	0		
518	1		
573	5		
		707	schw
		801	schw
872	4	875	sst
899	6	899	st
965	0, ?	965	m
1005	1		
1036	4	1042	sst
1113	2	1117	sst
1153	2	1155	sst
1205	2	1207	sst
		1227	sst
1243	2	1247	sst
1285	2	1290	st
1336	2		
		1355	sst
1390	1/2		
1420	1		
1450	4, b	1455	sst
1476	3, b		
		1672	sschw
		2557	sschw
2690	1	2694	st
2773	8, sb		
		2800	sst
2838	2		
		2855	st
2876	2, b		
2910	3		
2940	5, b		
2972	4, b	2975	sst

verschiedenen Punktgruppen nach den verlangten Symmetrieelementen wird durch Abb. 2 (a, b, c) veranschaulicht.

Nach Festlegung der Punktgruppen läßt sich eine Abzählung der zu jeder bestimmten Rasse gehörigen Zahl von Normalschwingungen durchführen und dann die Gesamtzahl der Raman- und Ultrarot-aktiven Normalschwingungen festlegen.

Zur Erleichterung der Schwingungsanalyse sollen auch hier die Schwingungsmöglichkeiten der schweren Atome („Gerüstschwingungen")

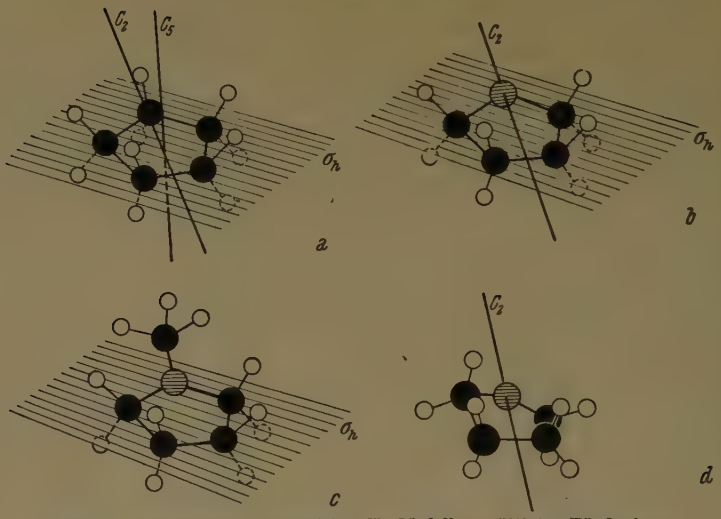


Abb. 2. Die möglichen Symmetrien für Modelle gesättigter Fünferringe.

Tabelle 5. Raman- und Ultrarotfrequenzen des Cyclopentans.

Raman[5]			Ultrarot[5]	
(cm^{-1})	I	ϱ	(cm^{-1})	I
207	0			
283	0			
			546	3
			776	0
			817	1
886	9	0,25	896	8
			964	3
1030	5, b	0,86	1033	1
1104	1			
1207	3, sb			
			1264	3, sb
1283	2, b			
			1316	4
1453	4, b	0,87	1456	9
1487	1	0,81		
			2175	1
			2585	1
			2725	1
			2753	1
			2793	2
2868	10	0,30		
			2890	10
2904	4, b	0,52		
2944	10, sb	0,46		
2966	9, sb	0,43	2960	10

als Teil der Gesamtschwingungen diskutiert werden. So bringt Tabelle 6 für jede Substanz in der 1. Zeile die in den angeführten Punktgruppen auftretende *Gesamtzahl* der Normalschwingungen und außerdem die in der Gesamtzahl enthaltene *Zahl von Gerüstschwingungen*; in der 2. Zeile ist die im Raman-, in der 3. Zeile die im Ultrarot erlaubte Zahl von Normalschwingungen (wiederum im Gesamten und im Gerüst) für die bezeichneten Punktgruppen angegeben.

Daß von den 39 Normalschwingungen des *Cyclopentans* bei Zuordnung zur Symmetrie D_{5h} nur insgesamt 23 auftreten (siehe Tabelle 6), hat seine Ursache darin, daß 16 Normalschwingungen in „Rassen" fallen, die zweifach entartet sind (zwei Normalschwingungen haben dieselbe Frequenzlage), also bei der

Tabelle 6. Gesamtzahl, bzw. Zahl der Raman- und UR-aktiven Normalschwingungen der Punktgruppen D_{5h}, C_{2v} und C_s (oder C_2) für die gesättigten Fünferringe.

Substanz	Auswahl	D_{5h}		C_{2v}		C_s oder C_2	
		gesamt	Gerüst	gesamt	Gerüst	gesamt	Gerüst
		23	5	39	9	39	9
Cyclopentan	Raman-aktiv	11	3	39	9	39	9
	UR-aktiv	6	1	31	8	39	9
				33	9	33	9
Tetrahydrofuran	Raman-aktiv			33	9	33	9
	UR-aktiv			26	8	33	9
				33	9	33	9
Tetrahydro-thiophen	Raman-aktiv			33	9	33	9
	UR-aktiv			26	8	33	9
				36	9	36	9
Pyrrolidin	Raman-aktiv			36	9	36	9
	UR-aktiv			29	8	36	9
						45	12
N-Methyl-pyrrolidin	Raman-aktiv					45	12
	UR-aktiv					45	12

Summierung zur Gesamtzahl der Grundschwingungen doppelt gezählt werden müssen.

Der zahlenmäßige Vergleich von D_{5h}, C_{2v} und C_s (oder C_2) wurde auch deshalb in Tabelle 6 festgehalten, weil sich aus der Abzählung der experimentell gefundenen Frequenzen schon ein Hinweis auf die richtige Punktgruppe ergeben kann. Dies ist z. B. beim *Cyclopentan* sehr schön zu sehen, da ja dann, wenn *Cyclopentan* die der Punktgruppe D_{5h} entsprechende Symmetrie tatsächlich besitzt, im Ultrarotspektrum *nur eine einzige Gerüstfrequenz* auftreten darf, während dann, wenn *Cyclopentan* zu C_{2v} gehört, bereits 8 Gerüstfrequenzen im Ultrarotspektrum erlaubt sind. Während der Unterschied der Symmetrie D_{5h} und C_{2v} (einerseits durch Aufspaltung der zweifach entarteten Normalschwingungen und andrerseits durch die geänderten Auswahlregeln) *zahlenmäßig* sehr beträchtlich ist, ist die Änderung von C_{2v} nach C_s (oder C_2) zahlenmäßig nur klein und läßt keine eindeutige Vorhersage über die Symmetrieeigenschaften aus dem Vergleich Theorie/Experiment zu.

Ob eine Normalschwingung Raman- (polarisiert oder depolarisiert) -aktiv oder -verboten und (oder) Ultrarot-aktiv oder -inaktiv ist, das heißt die Festlegung der Auswahlregeln der Frequenzen eines bestimmten Moleküls, hängt von den Symmetrien (symmetrisch oder antisymmetrisch) der von der Punktgruppe geforderten „Rassen" ab. Es sind daher bei

Versuchen, Molekülspektren zu deuten, nicht nur die *zahlenmäßigen* Vergleiche der Normalschwingungen der verschiedenen Punktgruppen von Bedeutung (siehe Tabelle 6), sondern auch die bei den Übergängen $D_{5h} \rightarrow C_{2v} \rightarrow C_s$ (oder C_2) zwangsläufigen Änderungen der „Rassen" und Auswahlregeln. Diese Übergänge, soweit sie für unsere Arbeit von Bedeutung sind, bringt Tabelle 7.

Tabelle 7. Übergänge der „Rassen" und „Auswahl" der Punktgruppen D_{5h}, C_{2v}, C_s und C_2.

D_{5h}	C_{2v}	C_s	C_2
$^{p}A_1{}'^{ia}$	$^{p}A_1{}^{a}$	$^{p}A'^{a}$	$^{p}A^{a}$
$^{v}A_1{}''^{a}$	$^{dp}B_2{}^{a}$	$^{p}A'^{a}$	$^{dp}B^{a}$
$^{v}C'^{a}$	$^{p}A_1{}^{a}$	$^{p}A'^{a}$	$^{p}A^{a}$
	$^{dp}B_1{}^{a}$	$^{dp}A''^{a}$	$^{dp}B^{a}$
$^{dp}D'^{ia}$	$^{p}A_1{}^{a}$	$^{p}A'^{a}$	$^{p}A^{a}$
	$^{dp}B_1{}^{a}$	$^{dp}A''^{a}$	$^{dp}B^{a}$
$^{dp}C''^{ia}$	$^{dp}B_2{}^{a}$	$^{p}A'^{a}$	$^{dp}B^{a}$
	$^{dp}A_2{}^{ia}$	$^{dp}A''^{a}$	$^{p}A^{a}$
$^{v}D''^{ia}$	$^{dp}B_2{}^{a}$	$^{p}A'^{a}$	$^{dp}B^{a}$
	$^{dp}A_2{}^{ia}$	$^{dp}A''^{a}$	$^{p}A^{a}$
$^{v}A_2{}'^{ia}$	$^{dp}B_1{}^{a}$	$^{dp}A''^{a}$	$^{dp}B^{a}$
$^{v}A_2{}''^{ia}$	$^{dp}A_2{}^{ia}$	$^{dp}A''^{a}$	$^{p}A^{a}$

In Tabelle 7 bedeuten bei den einzelnen „Rassen" die *links* hochgestellten Kleinbuchstaben die Auswahlregeln für die Ramanfrequenzen (v = verboten; p = polarisiert; dp = depolarisiert), die *rechts* hochgestellten Kleinbuchstaben die Auswahlregeln für die Ultrarotfrequenzen (a = aktiv; ia = inaktiv).

So ersieht man z. B. aus Tabelle 7, daß die „Rasse" D'' der Punktgruppe D_{5h}, die Raman-verboten und Ultrarot-inaktiv ist, beim Übergang in die Punktgruppe C_{2v} in die Rassen B_2 (Raman-depolarisiert, Ultrarot-aktiv) und A_2 (Raman-depolarisiert, Ultrarot-inaktiv) aufspaltet; beim weiteren Übergang zu C_s geht die Rasse B_2 in A' (Raman-

polarisiert, Ultrarot-aktiv), die Rasse A_2 in A'' (Raman-depolarisiert, Ultrarot-aktiv) über.

Bei Betrachtung der Rassenübergänge von $D_{5h} \rightarrow C_{2v} \rightarrow C_s$ (oder C_2) macht sich nicht nur der Übergang $D_{5h} \rightarrow C_{2v}$ (so wie der zahlenmäßige Unterschied), sondern auch der Übergang $C_{2v} \rightarrow C_s$ (oder C_2) stark bemerkbar und kann zu einer Zuordnung, ob C_{2v} oder C_s (oder C_2), eindeutig herangezogen werden.

Wird der Fünferring als nicht ganz eben angesehen, so wird die Symmetrie erniedrigt; es können aber bei verhältnismäßig geringen Abweichungen die Auswahlregeln und Entartungen trotzdem teilweise noch erhalten bleiben. Nach *K. W. F. Kohlrausch* spricht man dann von „Pseudosymmetrie"; z. B. untersuchte *K. W. F. Kohlrausch*[13] Cyclopentylverbindungen und stellte dabei fest, daß trotz der durch die Substitution bewirkten Symmetrieerniedrigung die Entartungen und Linienverbote im Ramanspektrum des Cyclopentans nur zum kleinen Teil aufgehoben werden.

B. Spezielle Auswertung der Meßergebnisse.

1. Gerüstfrequenzen. Der Ring ist aus fünf Massepunkten aufgebaut, für die 9 Normalschwingungen möglich sind. Von diesen sind *drei* besonders eindeutig charakterisiert, und zwar *eine*, die die vollsymmetrische Pulsationsfrequenz des Ringes darstellt, und *zwei*, die durch Schwingungen senkrecht zur Ringebene hervorgerufen werden. Die restlichen 6 Normalschwingungen sind modellmäßig Kombinationen von Dehn- und Knickschwingungen (annähernd 4 Dehn- und 2 Knickschwingungen).

Ohne Heranziehung der Molekülspektren lassen sich über die Struktur des Gerüstes (ebener oder nichtebener Fünferring) schon gewisse Aussagen machen, wenn die Atomabstände C—C, C—O, C—S oder C—N (wahrscheinliche Werte: 1,54; 1,43; 1,75; 1,47 Å), bzw. die Winkel C—C—C, C—O—C, C—S—C oder C—N—C (wahrscheinliche Werte: 109,5°; 111°; 100°; 108°) betrachtet werden. Die diesbezüglichen speziellen Literaturangaben für die gesättigten Fünferringe sind allerdings sehr lückenhaft. Zieht man geeignete *Modelle* zu einer Vervollständigung des Materials heran (siehe obige Werte), so kommt man zu folgendem Ergebnis: bei *Tetrahydrofuran* kann der Ring von der ebenen Form nur wenig abweichen (Pseudosymmetrie D_{5h}; Übergang zu C_{2v}), *Tetrahydrothiophen* kann infolge des großen Atomabstandes C—S und des kleinen Winkels C—S—C auf keinen Fall (ohne besonderen Zwang) eben sein [wahrscheinliche Symmetrie: C_2 (siehe Abb. 2, d)], *Pyrrolidin* und *N-Methylpyrrolidin* sollten einen fast ebenen Ring besitzen [Pseudo-

[13] *Eucken-Wolf*, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. IX/6, S. 331. 1943.

symmetrie D_{5h}; die Symmetrie wird jedoch beim *Pyrrolidin* durch den Imin-Wasserstoff, beim *N-Methylpyrrolidin* durch die am N-Atom sitzende CH_3-Gruppe stark gestört (Symmetrie C_s)]. *Cyclopentan* besitzt offenbar einen fast ebenen Ring (Pseudosymmetrie D_{5h}; Übergang zu C_2).

Tabelle 8. Normalschwingungen des Gerüstes bei den verschiedenen gesättigten Fünferringen.

Gerüstschwingung	Punktgruppe				Tetrahydrofuran	Tetrahydrothiophen	Pyrrolidin	N-Methylpyrrolidin		Cyclopentan
	D_{5h}	C_{2v}	C_s	C_2				Ring	Rest	
Aus der Ebene	D″	B_2 A_2	A′ A″	B A	215 276	— 296	219 303(262)	228 268		207 283
[Knickung]	D′	B_1 A_1	A″ A′	B A	596	472 520	349 593	347 573	518 379	546?
Vollsymm. Pulsationsfrequenz	A_1'	A_1	A′	A	913	690	898	899	872	886
[Dehnung]	C′	A_1 B_1	A′ A″	A B	1028 1071	822 883	1025 1083	1036		1030
	D′	A_1 B_1	A′ A″	A B	1174	958 1037	1218	1153 1205		1207

a) Tetrahydrofuran (hierzu Tabellen 1 und 8).

Auf Grund der Atomabstände und Winkel, bzw. der ähnlichen Massen von CH_2 und O kann man *Tetrahydrofuran* in erster Näherung als regelmäßiges Fünfeck auffassen (Pseudosymmetrie D_{5h}). Die nach der Punktgruppe D_{5h} für das Gerüst als entartet zu erwartenden Frequenzen der Rassen C′, D′ und D″ sollten deshalb auch im *Tetrahydrofuran*, wenn überhaupt, dann nur geringe Aufspaltung zeigen. Erfahrungsgemäß liegen die Gerüstschwingungen gesättigter Kohlenwasserstoffe zwischen 200 und 1200 cm^{-1} und sind starke Linien im Raman- und teilweise auch im Ultrarotspektrum.

Die Zuordnung der Frequenz 913 cm^{-1} zur vollsymmetrischen Pulsationsfrequenz ist eindeutig; sie ist stets im Ramanspektrum die intensivste, stark polarisierte Linie. Da nur Pseudosymmetrie D_{5h} vorliegt, ist diese Frequenz auch Ultrarot-aktiv.

Die beiden zur Ringebene senkrechten Normalschwingungen der Rasse D″ (bei eindeutiger Symmetrie D_{5h}: Raman-verboten, Ultrarot-inaktiv) liegen sicher sehr nieder (< 300 cm^{-1}); wir ordnen die Linien 215 und 276 cm^{-1} diesen Schwingungen zu, um so mehr, als bekannt ist,

daß schon bei sehr geringen Symmetriestörungen diese Normalschwingungen aktiv werden.

Weiters ergibt eine Abschätzung, daß die Knickschwingungen der Rasse D′ zwischen 300 und 600 cm^{-1}, die Dehnfrequenzen der Rasse C′ zwischen 950 und 1100 cm^{-1} und die der Rasse D′ zwischen 1100 und 1200 cm^{-1} zu erwarten sind. Wir ordnen die Frequenzen 596, 1028, 1071 und 1174 cm^{-1} diesen Schwingungsformen zu, wobei die Frequenzen 596 und 1174 cm^{-1} wegen der Pseudosymmetrie D_{5h} offenbar nicht aufgespalten sind.

b) Tetrahydrothiophen (hierzu Tabellen 2 und 8).

Dieser Fünferring ist sicher nicht eben; dies sollte sich auf die Knickschwingungen durch Aufspaltung auswirken und alle Frequenzen Raman- und Ultrarot-aktiv machen. Wegen der doppelten Masse des S-Atoms — und natürlich auch wegen der geänderten Kräfte im Molekül — sind die Normalschwingungen des Gerüstes im Vergleich zum Tetrahydrofuran gegen niedrigere Wellenzahlen verschoben zu erwarten.

Die vollsymmetrische Pulsationsfrequenz liegt bei 690 cm^{-1}; diese Zuordnung wird bestätigt durch Messungen von *Yu. K. Yur'ev*, *V. M. Tatevskii* und *J. P. Gragerov*[14], die im Ramanspektrum von α- und β-substituierten Tetrahydrothiophenen stets diese charakteristische, intensive Linie bei 690 cm^{-1} finden.

Die *nichtebenen* Normalschwingungen im *ebenen* Fünferring sind Torsionsfreiheitsgrade; beim *stark nichtebenen* Ring, wie beim *Tetrahydrothiophen*, gehen diese Bewegungen in Winkeldeformationsschwingungen über. Daher kann die Wellenzahl trotz der großen Masse des S-Atoms erhöht sein.

Nach obigen Überlegungen ist die Zuordnung der Frequenzen 296, 472, 520, 822, 883, 958 und 1037 cm^{-1} — auch in Analogie zum Tetrahydrofuran — gegeben.

c) Pyrrolidin (hierzu Tabellen 3 und 8).

Der Ring ist als weitgehend eben anzusehen, jedoch ist wegen des Imin-Wasserstoffatoms und der dadurch bedingten Asymmetrie des Gesamtmoleküls eine Aufspaltung der entarteten Schwingungen zu erwarten. Wegen der annähernden Gleichheit der Massen NH und CH_2 sollten keine wesentlichen Unterschiede in den Frequenzlagen zu denen des Tetrahydrofurans auftreten.

Die vollsymmetrische Pulsationsfrequenz liegt bei 898 cm^{-1}, die beiden „nichtebenen" Gerüstschwingungen bei 219 und 262 (oder 303) cm^{-1}. Die beiden Knickschwingungen sind den Linien 349 und 593 cm^{-1} zuzuordnen. Die Dehnfrequenzen lassen sich zwanglos nach

---

[14] Chem. Abstr. **43**, 8887 (1949).

der Frequenzzuordnung des Tetrahydrofurans als 1025, 1083 und 1218 cm^{-1} (letztere zufällig entartet?) einordnen.

d) N-Methylpyrrolidin (hierzu Tabellen 4, 8 und 9).

Bei Voraussetzung eines ebenen Ringes hat *N-Methylpyrrolidin* die Symmetrie C_s. Das Gerüst dieses Moleküls kann man sich aus dem von Pyrrolidin und Trimethylamin zusammengesetzt denken. *Trimethylamin* hat die Symmetrie C_{3v} mit den Gerüstfrequenzen 365 und 827 cm^{-1} in der Rasse A_1, bzw. 423 und 1036 cm^{-1} in der Rasse E[15]. Zum Gerüstspektrum des Pyrrolidins kommen beim *N-Methylpyrrolidin* gemäß des Zuwachses um eine Masse 3 Normalschwingungen neu hinzu. Diese entsprechen bis zu einem gewissen Grad den Knickschwingungen (analog A_1: 365 und E: 423 cm^{-1}) und der Dehnfrequenz (analog A_1: 827 cm^{-1}) im Trimethylamin. Man hat somit *zwei* nahe benachbarte Frequenzen zwischen 800 und 900 cm^{-1} — (stark im Ultrarot- und intensiv sowie stark polarisiert im Ramanspektrum) — zu erwarten, und zwar einerseits die Pulsationsfrequenz des Fünferringes und anderseits die vollsymmetrische Dehnfrequenz von Trimethylamin. Die antisymmetrische Dehnfrequenz 1083 cm^{-1} von Pyrrolidin wird vermutlich durch den Einfluß der entarteten Linie 1036 cm^{-1} von Trimethylamin soweit erniedrigt, daß zufällige Entartung mit der entsprechenden symmetrischen Frequenz eintritt. Diese Übergänge Pyrrolidin/Trimethylamin/N-Methylpyrrolidin sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle 9. Gerüstschwingungen des Pyrrolidins, Trimethylamins und N-Methylpyrrolidins.

Gerüstschwingung	Punktgruppe			Pyrrolidin	Trimethylamin	N-Methylpyrrolidin
	C_{3v}	C_{2v}	C_s			
Aus der Ebene		B_2	A'	219		228
		A_2	A''	303 (262)		268
[Knickung]		B_1	A''	349		347
		A_1	A'	593		573
	E		A''		423	518
	A		A'		365	379
Vollsymm. Atemfrequenz		A_1	A'	898		899
	A		A'		827	872
[Dehnung]		A_1	A'	1025		
	E	B_1	A''	1080	1036	1036
		A_1	A'	1218		1153
		B_1	A''			1209

[15] *K. W. F. Kohlrausch*, Der Smekal-Raman-Effekt, Erg.-Bd., S. 144. 1938.

Die Zuordnung der Frequenzen 228, 268, 347, 379, 518, 573, 872, 899, 1036, 1153 und 1205 cm^{-1} zu Gerüstschwingungen ist eindeutig und steht völlig im Einklang mit den bereits besprochenen Fünferringen.

e) Cyclopentan (hierzu Tabellen 5 und 8).

Man sollte zwar annehmen, daß *Cyclopentan* die Symmetrie D_{5h} zukommt, doch ordnen sich in Analogie zu den anderen gesättigten Fünferringen *sechs* Frequenzen 207, 283, 546, 886, 1030 und 1207 cm^{-1} zweifellos *Gerüst*schwingungen zu. Dies steht jedoch im Widerspruch zur Abzählung für D_{5h} (vgl. Tabelle 6).

Daß die in die Rasse D'' (Raman-verboten, Ultrarot-inaktiv) fallenden nichtebenen Gerüstschwingungen (207 und 285 cm^{-1}) beobachtet wurden, weist offenbar darauf hin, daß der Ring nicht eben sein kann.

Die Knickschwingung der Rasse D' sollte Raman-depolarisiert und Ultrarot-inaktiv sein; sie ist zwischen 350 und 600 cm^{-1} zu erwarten. In diesem Bereich wird aber *nur eine einzige, nur Ultrarot-aktive* Frequenz (545 cm^{-1}) gefunden[16]. Da die Rasse D' in D_{5h} bei jeder niedereren Symmetrie (C_{2v}, C_s, C_2) in Rassen aufspaltet, die Raman- und Ultrarot-aktiv sind, ist das Auftreten der Frequenz 545 cm^{-1} unerklärlich und eine Zuordnung — außer in bezug auf die Analogie zu den anderen Fünferringen — willkürlich. Versuche, dieser Normalschwingung des Gerüstes eine andere Frequenz zuzuordnen, schlagen wegen der Diskrepanz zwischen statistisch berechneten und experimentell bestimmten Werten der spezifischen Wärmen völlig fehl[5].

Die Frequenz 886 cm^{-1} ist eindeutig die vollsymmetrische Pulsationsfrequenz des Ringes; sie dürfte bei Symmetrie D_{5h} *nur* im Ramanspektrum (polarisiert) auftreten; daß die Pulsationsschwingung auch intensivst Ultrarot-aktiv ist, ist ein weiterer Beweis für ein unebenes Gerüst beim *Cyclopentan*.

Die Dehnfrequenz der Rasse C' in D_{5h} sollte Raman-verboten, aber Ultrarot-aktiv sein. Daß nur eine Frequenz 1028 cm^{-1} gefunden wird, die sowohl im Ramaneffekt (ganz schwach polarisiert) als auch im Ultrarotspektrum auftritt, hat wohl folgende Ursache: Bei niederer Symmetrie als D_{5h} spaltet die Rasse C' stets in eine Rasse, die Raman-(polarisiert)-erlaubt und Ultrarot-aktiv ist, und eine zweite Rasse, die Raman-(depolarisiert)-erlaubt und Ultrarot-aktiv ist, auf. Bei zufälliger Entartung würde sich dann eine schwach polarisierte Raman- und Ultrarot-aktive Frequenz ergeben, so wie dies beim *Cyclopentan* offenbar der Fall ist.

Die Dehnfrequenz der Rasse D' bei 1207 cm^{-1} ist eindeutig und steht auch im Einklang mit den geforderten Auswahlregeln.

---

[16] Vollständigkeitshalber sei bemerkt, daß *K. W. F. Kohlrausch* und *R. Seka* [Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 729 (1936)] im Gegensatz zu allen anderen Autoren, die das Ramanspektrum des *Cyclopentans* bestimmt haben[5], eine äußerst schwache Linie bei 589 cm^{-1} mit der Intensität (00) feststellten.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß sich bei einer sinngemäßen Übertragung des Potentialansatzes von Cyclohexan, der mit zwei Kraftkonstanten eine durchaus befriedigende Zuordnung des Gerüstspektrums von Cyclohexan ermöglicht[17], auf *Cyclopentan* eine Frequenzzuordnung, wie sie in Tabelle 8 aus Analogie zu den anderen gesättigten Fünferringen erfolgte, ergibt. Daran ändert auch der Übergang von der Annahme eines ebenen zu einem schwach gewellten Ring der Symmetrie C_2 im wesentlichen nichts.

Unserer Meinung nach ist eine nach allen Richtungen (Symmetrie, Auswahlregeln, Produktregel[5] und thermodynamische Daten[5]) hin völlig befriedigende Zuordnung der beobachteten Frequenzen zu den Gerüstschwingungen mit dem bisher vorliegenden experimentellen Material nicht möglich.

2. Die H—C—C-Knickschwingungen der CH_2-Gruppen. Zu diesen Normalschwingungen gehören die „wagging"-, „rocking"- und „twisting"-Bewegungen[18]; erfahrungsgemäß liegen für CH_2-Gruppen die „rocking"- zwischen 900 und 1150 cm^{-1}, die „twisting"- zwischen 1050 und 1250 cm^{-1} und die „wagging"-Frequenzen zwischen 1150 und 1350 cm^{-1}. Beim Cyclopentan sind 15, bei den anderen gesättigten Fünferringen 12 derartige Normalschwingungen möglich. Es sei vorweggenommen, daß bei sämtlichen Fünferringen weniger Frequenzen gefunden werden, als nach den Symmetrieverhältnissen zu erwarten sind, so daß bei einem Versuch einer Frequenzzuordnung verschiedentlich ein zufälliges Zusammenfallen zweier ihrer Entstehungsursache nach gleicher oder völlig verschiedener Normalschwingungen zu einer gemeinsamen Frequenzlage (unter Umständen charakterisiert durch die Intensität oder die Bandenbreite) angenommen werden muß.

a) Cyclopentan (hierzu Tabellen 5 und 10).

Schon aus der geringen Zahl von beobachteten Frequenzen in diesem Spektralbereich ist zu erkennen, daß Entartungen und Linienverbote vorliegen müssen. Es scheint sich demnach die Symmetriestörung beim Gerüst auf die C—H-Schwingungen nicht auszuwirken. Mit der Symmetrie D_{5h} sind für die drei Typen von Normalschwingungen 3 Raman- und 2 Ultrarotfrequenzen erlaubt. Dementsprechend wurden die Linien 1030, 1104, 1283 (alle drei nur Raman-aktiv), bzw. 964 und 1316 cm^{-1} (beide nur Ultrarot-aktiv) zugeordnet.

Da naturgemäß die Unterschiede in den „rocking"-, „twisting"-

---

[17] *D. A. Ramsay* und *G. B. M. Sutherland*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **190**, 245 (1947).

[18] Da in der deutschsprachigen Literatur keine einheitlichen Bezeichnungen für diese Schwingungsformen vorliegen, sollen die der angelsächsischen Länder verwendet werden.

Tabelle 10. H—C—C-Knickschwingungen der CH_2-Gruppen in den gesättigten Fünferringen.

Schwingungsform	D_{5h}	Cyclopentan	Symmetrie C_{2v}	Symmetrie C_s	Tetrahydrofuran	Tetrahydrothiophen	Pyrrolidin	N-Methylpyrrolidin
„rocking"	A_1''	964	A_2	A''	964	(958)	975	965
	C''	(1030)			—	1140	1155	(1153)
	D''	v	B_2	A'	(1028)	1063?	995?	(1036)
					—	1131	(1155)	1153
„twisting"	A_2''	v	A_2	A''	1104	(1094)?	(1108)	1113
	C''	1104			(1238)	1217	1205?	(1227)?
	D''	v	B_2	A'	—	1094	1108	(1113)
					(1174)	1197?	(1205)?	1227?
„wagging"	A_2'	v	A_1	A'	1238	1257	—	1243
	D'	1283			1338?	1281?	(1286)	(1285)
	C'	1316	B_1	A''	1290?	(1257)	1286	1285
					1367?	1308?	1334	1336?

Allgemein gilt für Tabelle 10: Frequenzangaben in einer Klammer bedeuten verdeckte Linien; Frequenzen mit einem Fragezeichen sind in bezug auf die geforderten Auswahlregeln unsicher.

und „wagging"-Bewegungen nur modellmäßig streng voneinander getrennt sind, variieren die Frequenzzuordnungen der zwischen 900 und 1350 cm^{-1} beobachteten Linien bei den verschiedenen Autoren[5]. Wir haben unserer Zuordnung die nach der geringen Zahl gefundener Linien zu erwartenden strengen Auswahlregeln (Alternativverbot) zugrunde gelegt.

b) Tetrahydrofuran (hierzu Tabellen 1 und 10).

Gemäß der Symmetrie C_{2v} sollten 12 Ramanlinien und davon 8 Frequenzen im Ultrarotspektrum auftreten. Das Ramanspektrum zeigt hingegen (selbst unter Mitzählung der zum Gerüst zugeordneten Frequenzen) im Bereiche zwischen 900 und 1400 cm^{-1} *nur* 7 Linien (Ultrarot-aktiv: 8 Frequenzen). Es ist daher offenbar anzunehmen, daß entweder für die C—H-Schwingungen noch die Auswahlregeln einer Pseudosymmetrie D_{5h} gültig sind oder aber zufällige Entartungen zweier oder mehrerer Normalschwingungen gleicher oder verschiedener Entstehungsursachen vorliegen. Um diese Begründung zu erhärten, wurde das Ramanspektrum aufgenommen; die von uns gefundenen Frequenzen stimmen mit den Daten von *K. W. F. Kohlrausch* völlig überein. Bemerkenswert ist jedoch die übermäßige Breite (etwa 15 cm^{-1}) der Linien bei 1028 und 1234 cm^{-1}.

Die in Tabelle 10 durchgeführte Zuordnung erfolgte einerseits im Anschluß an Cyclopentan und anderseits an die Ergebnisse der anderen Fünferringe.

c) Tetrahydrothiophen (hierzu Tabellen 2 und 10).

Infolge des nichtebenen Ringes (Symmetrie C_2) sind hier prinzipiell alle Normalschwingungen Raman- und Ultrarot-aktiv (insgesamt 12) zu erwarten. Die Zuordnung ist ohne Schwierigkeiten möglich und schließt sich der beim Cyclopentan und Tetrahydrofuran an.

d) Pyrrolidin (hierzu Tabellen 3 und 10).

Durch den Imin-Wasserstoff ist die Symmetrie auf C_s erniedrigt, so daß alle 12 möglichen Frequenzen Raman- und Ultrarot-aktiv sein sollten. Die Zuordnung der beobachteten Linien 975, 995, 1108, 1155, 1205, 1286 und 1334 cm^{-1} zu den H—C—C-Knickschwingungen ist durchaus verständlich. Ein Hinweis dafür, daß *Pyrrolidin* die Symmetrie C_s besitzt, liegt offenbar darin, daß die Frequenz 1108 cm^{-1} polarisiert (0,52) ist.

Tabelle 11. Die beobachteten H—C—H-Knickschwingungen der CH_2-Gruppen.

Substanz	Beobachtet	
	Raman	Ultrarot
Cyclopentan	1453 1487	1456
Tetrahydrofuran	1452 1486	1460
Tetrahydrothiophen	1444	1441
Pyrrolidin	1452 1482	1418 1457 1482
N-Methylpyrrolidin	1420 1450 1476	1455

Neben den H—C—C- sind noch zwei H—N—C-Knickschwingungen zu erwarten; wir ordnen die Frequenzen 827 und 920 cm^{-1} diesen Normalschwingungen zu, um so mehr, da bekannt ist, daß 1. von den H—N—C-Knickfrequenzen eine immer im Ultrarot- ($\sim 800\ cm^{-1}$) und eine im Ramanspektrum ($\sim 950\ cm^{-1}$) auftritt und 2. diese beiden Frequenzen stets im Ultrarotspektrum bei zirka 1740 cm^{-1} eine Kombinationsschwingungsbande ergeben (vgl. III/5).

e) N-Methylpyrrolidin (hierzu Tabellen 4 und 10).

In Analogie zu den bereits besprochenen Fünferringen ist die Zuordnung der Frequenzen 965, 1036, 1113, 1153, 1227, 1243, 1285 und 1336 cm^{-1} zu H—C—C-Knickschwingungen der CH_2-Gruppen gegeben.

Die zwei H—C—N-Knickfrequenzen der am N-Atom sitzenden CH_3-Gruppe sind dann bei 801 und 1005 cm^{-1} anzunehmen, im Einklang mit der Erfahrung, daß H—C—C-Knickschwingungen der CH_3-Gruppe immer bei etwas kleineren Wellenzahlen liegen als die der CH_2-Gruppen.

3. Die H—C—H-Knickschwingungen der CH_2-Gruppen. Diese Normalschwingungen sind, stets weitgehend Lage konstant, zwischen 1400 und 1490 cm^{-1} im Raman- und Ultrarotspektrum zu finden. Bei *Cyclopentan* sind fünf (unter Annahme der Symmetrie D_{5h} nur 2 Raman- und 1 Ultrarot-aktiv erlaubt), bei den anderen Fünferringen vier möglich. Es ist allgemein bekannt, daß bei den H—C—H-Knickschwingungen von CH_2-Gruppen durch zufällige Entartungen (auch bei niedrigen Symmetrieverhältnissen im Molekül) stets weniger Frequenzen beobachtet werden, als möglich sind. Tabelle 11 zeigt dasselbe Verhalten für die gesättigten Fünferringe.

Tabelle 12. Die beobachteten C—H-Dehnfrequenzen der gesättigten Fünferringe.

Substanz	Beobachtet	
	Raman	Ultrarot
Cyclopentan	2868	2890
	2904	
	2944	
	2966	2960
Tetrahydrofuran	2865	2865
	2938	
	2975	2958
Tetrahydrothiophen	2917	2864
		2933
	2956	
	2967	
Pyrrolidin	2820	
	2872	2865
	2912	
	2958	2950
N-Methylpyrrolidin	2690?	2694?
	2773?	
	2838	2800
	2876	2855
	2910	
	2940	
	2972	2975

Die CH_3-Gruppe des *N-Methylpyrrolidins* besitzt eine *„symmetrische"* H—C—H-Knickschwingung (Raman: 1390 cm^{-1}; Ultrarot: 1355 cm^{-1}) und eine *„antisymmetrische"* mit stets gleicher Frequenzlage wie die der CH_2-Gruppen.

4. Die C—H-Dehnfrequenzen. Bei allen gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Naphthenen liegen diese Normalschwingungen zwischen 2800 und 3000 cm^{-1}; sie sind stets die intensivsten Linien im Raman- und Ultrarotspektrum dieses Absorptionsbereiches. Beim *Cyclopentan* sind 10, bei *Tetrahydrofuran, Tetrahydrothiophen* und *Pyrrolidin* 8 und beim *N-Methylpyrrolidin* 11 Grundschwingungen möglich. Tatsächlich aber werden (wie bei den H—C—H-Knickschwingungen der CH_2-Gruppen) stets durch zufällige Entartungen wesentlich weniger beobachtet, als nach der jeweiligen Symmetrie erlaubt sind. Eine Zusammenstellung der bei den untersuchten Fünferringen beobachteten C—H-Dehnfrequenzen bringt Tabelle 12.

Beim *N-Methylpyrrolidin* wurden die Frequenzen 2690 (Raman-

und Ultrarot-aktiv) und 2773 cm^{-1} (Raman-aktiv) wegen ihrer Intensitätswerte zu den C—H-Dehnfrequenzen gezählt, obwohl sie ihrer Lage nach zu nieder sind (Oberton- oder Kombinationsschwingungen?; vgl. III/5).

Es sei festgehalten, daß es durchaus möglich ist, daß nicht alle der in Tabelle 12 angeführten Frequenzen Normalschwingungen sind, da durch *Fermi*-Resonanz neue starke Linien auftreten können, wie dies gerade in diesem Absorptionsbereich in anderen Fällen (z. B. Benzol) oftmals beobachtet wurde.

Die Frequenz 3267 cm^{-1} (Ultrarot; Raman: 3304 cm^{-1}) beim *Pyrrolidin* ist eindeutig der N—H-Dehnfrequenz zuzuordnen.

5. Oberton- und Kombinationsschwingungen. Oberton- und Kombinationsschwingungen sind im Ramanspektrum wegen ihrer meist geringen Intensität nur selten beobachtbar, hingegen sind derartige Banden im Ultrarotspektrum meistens vorhanden. Da diese Banden fast immer nur sehr geringe Intensität aufweisen, sind die Frequenzangaben für die Bandenmaxima mit einer größeren Unsicherheit behaftet. Wir haben zu einer versuchsweisen Deutung der restlichen, nicht zu Normalschwin-

Tabelle 13. Zuordnung der restlichen beobachteten Frequenzen bei den gesättigten Fünferringen zu Oberton- oder Kombinationsschwingungen.

Substanz	Beobachtet		Oberton oder Kombination
	Raman	Ultrarot	
Tetrahydrofuran		1508	596 + 913 = 1509
		1634	596 + 1031 = 1627
		1754	276 + 1486 = 1762
			oder (und)
			596 + 1174 = 1770
		1867	910 + 964 = 1874
		1961	910 + 1031 = 1941
	2656	2666	1174 + 1486 = 2660
	2717	2724	1234 + 1486 = 2720
Pyrrolidin		1538	262 + 1286 = 1548
		1667	827 × 2 = 1654
			oder (und)
			593 + 1083 = 1676
		1754	877 × 2 = 1754
			oder (und)
			827 + 920 = 1747
		1834	917 × 2 = 1834
N-Methylpyrrolidin	454		228 × 2 = 456
		707	347 × 2 = 694
		1672	518 + 1153 = 1671
		2557	1207 + 1355 = 2562

gungen zugeordneten Banden die Möglichkeiten von Obertönen und Kombinationsschwingungen (als Summe oder Differenz *zweier* Normalschwingungen) herangezogen. Eine Zusammenstellung findet sich in Tabelle 13.

Zusammenfassung.

Der Versuch einer Analyse der Molekülspektren von gesättigten Fünferringen *(Cyclopentan, Tetrahydrofuran, Tetrahydrothiophen, Pyrrolidin, N-Methylpyrrolidin)* ergibt:

1. *Cyclopentan, Tetrahydrofuran, Pyrrolidin* und *N-Methylpyrrolidin* besitzen einen nur wenig von der ebenen Form abweichenden Ring.

2. *Tetrahydrothiophen* ist als nichtebener Fünferring anzunehmen.

3. Bei *Tetrahydrothiophen, Pyrrolidin* und *N-Methylpyrrolidin* ist eine Zuordnung der Frequenzen zu den Normalschwingungen in Übereinstimmung mit der Erwartung ohne Schwierigkeiten möglich. Bei *Tetrahydrofuran* gelingt dies nur, wenn man annimmt, daß a) diesem Fünferring näherungsweise die Pseudosymmetrie D_{5h} zukommt und b) einige zufällige Entartungen vorliegen. Die Frequenzzuordnung beim *Cyclopentan* ist teilweise in Analogie zu den anderen untersuchten Fünferringen möglich, teilweise bestehen noch unaufgeklärte Schwierigkeiten bezüglich der Auswahlregeln.

Zur Kinetik der „Polykondensation" von Äthylenoxyd an Phenole*.

Von

F. Patat, E. Cremer und O. Bobleter.

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 10. Jan. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jan. 1952.)

Einleitung.

Die Reaktionsfähigkeit des Äthylenoxyds wird zum Aufbau verschiedener Kunststoffe ausgenützt. In der Technik verwendet man „Reinpolymerisate" wachsartiger Konsistenz sowie „Kondensationsprodukte" aus Äthylenoxyd und mono- sowie bivalenten Phenolen und Alkoholen.

Die wachsartigen Reinpolymerisate sowie ihre Bildung zeigen die Kennzeichen der Polymerisation bzw. ihrer Produkte: Reaktionsablauf über radikalartige Kettenträger, Nichtfaßbarkeit der Produkte mit wenigen Äthylenoxydmolekülen, Faßbarkeit höhermolekularer Endprodukte mit statistischer Molekulargewichtsverteilung.

Die Anlagerung von Äthylenoxyd an Phenole trägt dagegen mehr den Charakter einer Polykondensation, woraus sich auch die oben gegebene übliche Bezeichnungsweise der käuflichen Produkte erklärt. Bei ihrer Bildung lassen sich niedrigmolekulare Produkte fassen, die auf abgeschlossene bimolekulare Reaktionsschritte hinzuweisen scheinen. Speziell bei der Anlagerung von Äthylenoxyd an Phenol bildet sich im ersten Reaktionsschritt quantitativ Monoäthylenglykolmonophenyläther, während die weiteren Reaktionsschritte zu weniger einheitlichen Polyäthylenglykolmonophenyläthern führen und mehr und mehr den Charakter eines radikalartigen Ablaufes annehmen. Mit anderen Worten: Die Kondensationsreaktion wird zur Polymerisationsreaktion.

* Herrn Prof. Dr. *A. Skrabal* mit den besten Wünschen zum 75. Geburtstag gewidmet.

Diese empirische Tatsache veranlaßte uns, die Kinetik der als „Polykondensation" bezeichneten Anlagerung von Äthylenoxyd an Phenol genauer zu studieren, um die Gründe des Wechselspiels von Primär- und Folgereaktion bei dieser Anlagerung kennenzulernen und damit einen weiteren Einblick in die Systematik der polymeren Anlagerung zu gewinnen.

Die Reaktionsfähigkeit des Äthylenoxyds wird auf den verhältnismäßig instabilen Bau des Dreierringes und die durch einen geringen Energieaufwand erreichbare Polarisierung zurückgeführt:

$$\begin{array}{l} CH_2—CH_2 \rightarrow +CH_2—CH_2—O^-. \\ \quad\diagdown\diagup \\ \quad\ O \end{array} \qquad (1)$$

Diese Polarisierung kann hervorgebracht werden:

1. durch thermische Anregung,
2. durch Katalysatoren.

In reiner Form polymerisiert das Äthylenoxyd bei thermischer Anregung fast ausschließlich explosionsartig[1, 2].

Auch bei katalytisch beschleunigten Umsätzen kann der Reaktionsablauf bei höheren Temperaturen leicht explosionsartig werden[1]. Bleibt man bei Temperaturen, bei denen reines Äthylenoxyd noch nicht reagiert (unter 100° C[4]), so können mit geeigneten Katalysatoren polymere Äthylenoxyde von verschieden großen Molekulargewichten[1, 3, 6] hergestellt werden. Die meisten in der Literatur beschriebenen Polymerisationen des Äthylenoxyds wurden auf diese Art durchgeführt. Die verwendeten Katalysatoren sind meist stark alkalisch oder sauer reagierende Substanzen. Unter den alkalischen Katalysatoren findet man neben Alkalimetallen[1] unter anderem die Oxyde und Hydroxyde von Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium und Lithium[3], Hexamethylentetramin[5], ebenso die Oxyde und Karbonate von Strontium, Calcium und Zink[6], sowie tertiäre Amine[1]. Ferner wurden Zinntetrachlorid[1] und Zinkchlorid[7] und als ausgesprochen saure Katalysatoren starke Säuren und Bisulfate[3] verwendet.

Die Anlagerung von Äthylenoxyd an monovalente Phenole läßt sich auf thermischem Wege nicht durchführen, zum mindesten nicht bei Temperaturen, die unter der Polymerisationstemperatur des Äthylenoxyds liegen. Sie gelingt aber durch Anwendung von Katalysatoren,

---

[1] *H. Staudinger* und *O. Schweitzer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2395 (1929), dort frühere Literatur.

[2] *A. K. Gupta*, J. Soc. chem. Ind. **68**, 179 (1949).

[3] I. G. Farben, E. P. 346550, F. P. 750520.

[4] *O. Bobleter*, Dissertation Innsbruck, Juli 1951.

[5] *H. M. Stanley* und *P. Eaglesfield*, E. P. 530230.

[6] *H. Staudinger* und *H. Lohmann*, Liebigs Ann. Chem. **505**, 41 (1931).

[7] *A. Wurtz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **10**, 90 (1879); Bull. Soc. chim. France (2) **29**, 530 (1878).

wie Alkali, Dimethylanilin[4] und — insbesondere nach Arbeiten von *Roithner*[8] und *Boyd*[9] — Natriumphenolat.

Das Natriumphenolat hat bei seiner Anwendung als Katalysator den besonderen Vorteil, daß auch bei Verbrauch des Phenolations durch die Reaktion die vorhandenen Natriumionen laufend dafür sorgen, daß stets eine äquivalente Menge Phenolatanionen vorhanden sind, solange nur Phenol vorliegt bzw. die Reaktion noch abläuft. Wir wählten es aus diesem Grunde für unsere kinetischen Messungen.

Experimenteller Teil.

1. Ausgangsstoffe.

a) Äthylenoxyd. Das Äthylenoxyd wurde einer Äthylenoxydbombe entnommen und über Kaliumhydroxyd und Aktivkohle gereinigt[4].

b) Phenol. Es wurde ein Analysenpräparat der Mallinckrodtwerke verwendet (feste Verunreinigungen 0,05%, Erstarrungspunkt nicht unter 39° C). Das Präparat lag in losen, schneeweißen Kristallen vor.

c) Natriumphenolat. Produkt I war ein käufliches Produkt aus älteren Beständen. Die Analyse ergab, daß nur 64,6% als C_6H_5ONa vorlagen. 5% des Natriums waren als Karbonat gebunden, der Rest war Phenol.

Produkt II war ein durch Einbringen von metallischem Natrium und Phenol in absol. Alkohol selbst hergestelltes Präparat. Die Analyse ergab 96% C_6H_5ONa.

d) Der *Äthylenglykolmonophenyläther* wurde durch Anlagerung von Äthylenoxyd an Phenol mit Natriumphenolat als Katalysator gewonnen.

e) Das Na-Salz des Monoglykolmonophenyläthers wurde aus Natriumphenolat und Äthylenoxyd hergestellt (zu *d)* und *e)* siehe den Abschnitt Versuchsergebnisse).

2. Versuchsdurchführung.

In Versuchsröhrchen aus Glas wurde eine bestimmte Menge von Natriumphenolat in Phenol bzw. Monoglykolphenyläther eingewogen, dann Äthylenoxyd eingefüllt, dessen Menge aus dem Gewicht nach Abschmelzen der Röhrchen bestimmt wurde. Das Reaktionsrohr wurde dann in einen mit Wasser gefüllten *Höppler*-Ultrathermostaten eingesetzt, nach einer gemessenen Reaktionszeit herausgenommen und mit kaltem Wasser abgeschreckt.

3. Bestimmung der Reaktionsprodukte.

Die Reaktionsprodukte wurden durch fraktionierte Destillation getrennt.

Für den Monoäthylenglykolmonophenyläther wurde eine Dampfdruckkurve aufgenommen. Die Werte sind in Abb. 1 aufgeführt. Aus der Neigung der Geraden ergibt sich die molare Verdampfungswärme des Monoäthylenglykolmonophenyläthers zu

---

[8] *R. Roithner*, Mh. Chem. **15**, 674 (1894).

[9] *D. R. Boyd* und Mitarbeiter, J. chem. Soc. London **105**, 2117 (1914); **115**, 1239 (1919).

$$L_s = 15{,}3 \text{ kcal/Mol.},$$

also um 3,8 kcal größer als die von Phenol.

Versuchsergebnisse.

I. Erste Stufe: Phenol zum Monoäthylenglykolmonophenyläther.*

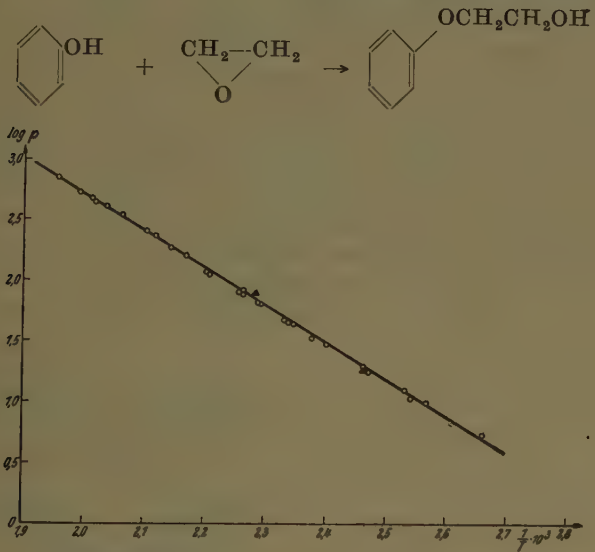


Abb. 1. Dampfdruckkurve von Äthylenglykolmonophenyläther im log p/$\frac{1}{T}$ Diagramm (p in Torr).

1. Einfluß der Äthylenoxydkonzentration.

In der Abb. 2 ist der Phenolumsatz in Abhängigkeit von der Ausgangsmenge des Äthylenoxyds dargestellt. Man sieht, daß der Umsatz von zirka 80 Gewichtsprozent Äthylenoxyd an von der Äthylenoxydkonzentration unabhängig wird. Die Reaktion verläuft also bei Äthylenoxydüberschuß nullter Ordnung nach dem Äthylenoxyd. Auch für höhere Katalysatorkonzentrationen ergab sich ein analoger Befund.

2. Abhängigkeit von der Katalysatormenge.

In der Abb. 3 ist der Phenolumsatz gegen die Zeit aufgetragen bei variierter Katalysatormenge. Es wurde dabei stets mit einer über 90%igen Äthylenoxydkonzentration gearbeitet. Die Abbildung zeigt

* Statt „Äthylenglykolmonophenyläther“ ist im folgenden meist die Abkürzung „Glykolphenyläther“ gebraucht.

deutlich den Verlauf nach nullter Ordnung. Die direkte Proportionalität mit der Katalysatormenge ist aus der nachfolgenden Tabelle 1 (Versuch D, E, I und G) ersichtlich.

Tabelle 1.

Versuchsreihe	°C	Stufe	Umsatzgeschwindigkeit %/Min. = v	Katalysatormenge % = m	Quotient v/m
D	70	I	0,386	1,30	0,30
E	70	I	0,237	0,85	0,28
I	68	I	0,299	1,15	0,26
G	68	I	0,147	0,61	0,24
N	70	II	0,290	0,61	0,47
K	70	II	0,200	0,44	0,45

3. Abhängigkeit von der Temperatur.

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie wurde die Temperatur variiert. Die Ergebnisse sind in der Abb. 4 aufgeführt. Die graphisch ermittelte Aktivierungsenergie ergibt sich zu

$$E_I = 15{,}8 \pm 0{,}2 \text{ kcal.}$$

Der temperaturunabhängige Faktor der *Arrhenius*schen Gleichung berechnet sich zu $A_I = 6{,}8 \cdot 10^7 \text{ sec}^{-1}$.

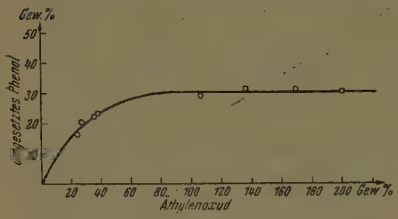
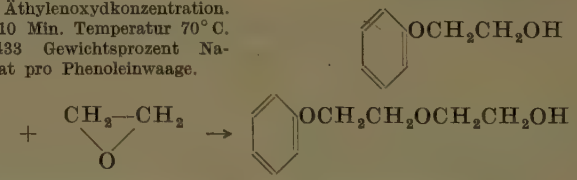


Abb. 2. Umsatz von Phenol in Abhängigkeit von der Äthylenoxydkonzentration. Reaktionszeit 210 Min. Temperatur 70° C. Katalysator 0,433 Gewichtsprozent Natriumphenolat pro Phenoleinwaage.

II. Zweite Stufe: Monoäthylenglykolmonophenyläther zum Diäthylenglykolmonophenyläther.



Die Versuchsergebnisse von zwei Versuchsreihen sind in Tabelle 2 aufgeführt. Als Reaktionsprodukte treten nicht nur der Diglykolphenyläther, sondern auch höhere Glykolphenyläther auf. Die Proportionalität mit der Einwaage an Katalysator konnte auch hier wieder gefunden werden (siehe die Tabelle 1, Versuchsreihen N und K).

Es wurde auch in diesem Falle der Katalysator in Form von Natriumphenolat zugegeben. Dieses setzt sich aber — wie man aus der Extrapolation der Versuche des Teiles I ersehen kann — nach einer vernachlässigbar kurzen Zeit zum Natriumalkoholat des Monoglykolphenyläthers um. (Bei den später, Tabelle 4, berechneten Konstanten wurde eine Korrektur von 2,5 Min., die der Zeitdauer dieses Umsatzes Rechnung trägt, angebracht.)

Auch diese Versuche wurden bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt.

Tabelle 2.

Vers. R.	Einwaage Monoäther + Katal. in g	Katalysator %	Äthylenoxyd %	Reaktion T. °C	Reaktion Zeit Min.	Glykolphenyläther nicht umgesetzt g	Glykolphenyläther nicht umgesetzt %	Glykolphenyläther umg. %	Gebildet Diglyk. g	Gebildet Diglyk. %	Gebildet Tri.- u. Rest g	Gebildet Tri.- u. Rest %
K 1	9,9911	0,44	154	70	121	7,500	75,1	24,9	2,234	22,4	1,462	14,6
K 2	9,3573	0,44	208	70	255	4,538	48,5	51,5	4,095	43,8	2,633	28,1
K 3	7,7765	0,44	173	70	360	2,299	29,6	70,4	4,650	59,9	3,082	39,7
L 1	8,2854	0,44	213	70	300	3,462	41,8	58,2	4,249	51,3	2,523	30,5
L 2	9,1765	0,44	176	60	300	6,356	69,3	30,7	2,376	25,9	1,427	15,6
L 3	10,9905	0,44	133	60	300	7,966	72,5	27,5	2,938	26,7	—	—
L 4	10,0074	0,44	119	50	300	8,629	86,2	13,8	1,253 g		12,5 g	

Diskussion der Versuchsergebnisse.

a) *Stufe I.*

Für die Stufe I genügt dem kinetischen Befund folgendes einfaches Schema:

$$C_6H_5O^- + C_2H_4O \rightarrow \rightarrow C_6H_5OCH_2CH_2O^-, \quad (1)$$

$$C_6H_5OCH_2CH_2O^- + + C_6H_5OH \rightarrow C_6H_5O^- + + C_6H_5OCH_2CH_2OH. \quad (2)$$

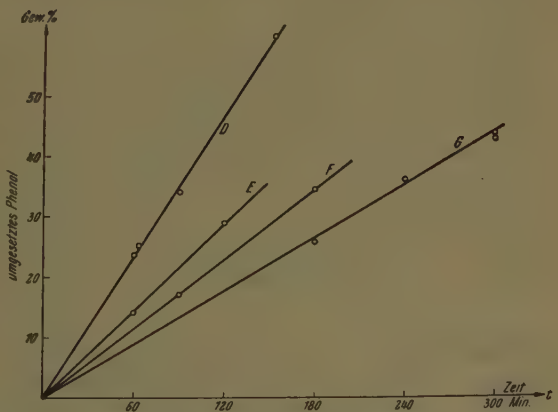


Abb. 3. Umsatz von Phenol in Abhängigkeit von der Zeit. Reaktionsdaten:
D 70° C 1,30 Gewichtsprozent C_6H_5ONa als Katalysator
E 70° C 0,85 Gewichtsprozent C_6H_5ONa als Katalysator
F 60° C 1,30 Gewichtsprozent C_6H_5ONa als Katalysator
G 58° C 0,61 Gewichtsprozent C_6H_5ONa als Katalysator
(Gewichtsprozente Katalysator sind auf Einwaage Phenol + Katalysator bezogen).

Der Monoglykolphenyläther entsteht nach Gl. (2). Gleichzeitig wird der in (1) verbrauchte Katalysator ($C_6H_5O^- =$ „Kat") wieder zurückgebildet. Ein Aufbau höherer Polymere entsprechend

$$C_6H_5OCH_2CH_2O^- + C_2H_4O \rightarrow C_6H_5OCH_2CH_2OCH_2CH_2O^- \quad (3)$$

findet, solange noch Phenol vorhanden ist, nicht statt. Die Reaktion (2) geht also wesentlich schneller als (3).

Naheliegenderweise wird man die Abreaktion des Monoglykolphenylions mit Phenol nach (2) mit den erheblich saureren Eigenschaften

des Phenols (größere Ionenstärke des Phenolations) im Vergleich zum Monoglykolphenyläther in Zusammenhang bringen.

Zur Ableitung der Geschwindigkeitsgleichung wird gemäß der von *Bodenstein*[10] angegebenen und von *Skrabal*[11] eingehend diskutierten Methode die Konzentration der aktiven Zwischenkörper — in diesem Falle die der $C_6H_5OCH_2CH_2O^-$ — als stationär angenommen.

Unter Einführung der Abkürzungen: P = Phenolkonzentration, P^- = Phenolation- = Kat-, A = Äthylenoxyd-, M = Monoglykolphenyläther- und M = die entsprechende Anionkonzentration, erhält man

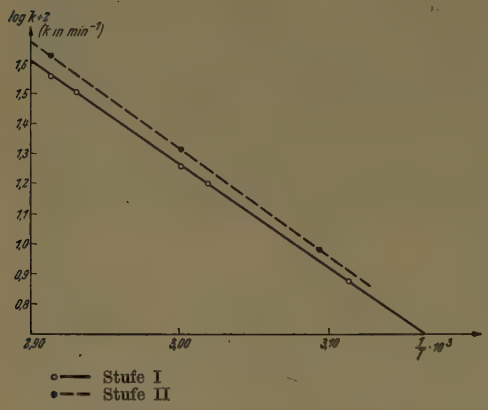


Abb. 4. *Arrhenius*diagramm zur Ermittlung der Aktivierungsenergie.

$$\frac{dM}{dt} = k_2 M^- P,$$

$$\frac{dM^-}{dt} =$$

$$= k_1 \cdot P^- \cdot A - k_2 \cdot M^- \cdot P = 0,$$

$$M^- = \frac{k_1 \cdot P^- \cdot A}{k_2 \cdot P}.$$

Es folgt:

$$\frac{dM}{dt} = k_1 \cdot P^- \cdot A =$$

$$= k_1 \cdot \text{Kat} \cdot A. \qquad \text{(I)}$$

Es ergibt sich also die gefundene Proportionalität mit der Katalysatorkonzentration, außerdem eine Proportionalität mit der Äthylenoxydkonzentration, wie sie bei kleinen Äthylenoxydkonzentrationen auch auftritt. Bei hohen Äthylenoxydkonzentrationen verschwindet diese Abhängigkeit. Man kann annehmen, daß dann die Reaktionsbezirke stets mit Äthylenoxyd gesättigt sind. Für hohe Äthylenoxydkonzentrationen geht demnach Gl. (I) über in:

$$\frac{dM}{dt} = k_1 \cdot \text{Kat}. \qquad \text{(Ia)}$$

Die entsprechenden Konstanten sind in Tabelle 3 sowie Abb. 4 aufgeführt.

b) *Stufe II.*

Berechnet man für diese Stufe in analoger Weise die Geschwindigkeitskonstante nach Gl. (Ia) ($k_{(I)}$), so erhält man die Werte der Spalte 3 der Tabelle 4. Man erkennt einen merkbaren Abfall.

[10] *M. Bodenstein*, Z. physik. Chem. **85**, 329 (1913); Trabajos del IX Congreso Internacional de Quimica Pura y Alpicada, Tomo II, Quimica fisica; Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 17 (1937).

[11] *A. Skrabal*, Ann. Physik **82**, 138 (1927); Mh. Chem. **64**, 289 (1934); **65**, 275 (1935); **66**, 129 (1935); Z. Elektrochem. **42**, 228 (1936).

Tabelle 3.
I. Stufe (Temperatur 70° C).

Versuch	Zeit (Min.)	Einwaage . 10^2 (Phenol + Kat) [Mol]	Umsatz . 10^2 [Mol]	Kat . 10^4 [Mol]	k_1 [Min^{-1}]
D 1	60	6,76	1,60	7,13	0,374
D 2	63	9,79	2,49	10,32	0,383
D 3	90	8,18	2,81	8,63	0,362
D 4	153	9,36	5,62	9,88	0,372
					Mittel 0,373

Im Gegensatz zur Stufe I (Ausgangssubstanz Phenol) findet bei Stufe II (Ausgangssubstanz Monoglykolphenyläther) *teilweise* eine Weiterreaktion zu höher polymeren Produkten statt.

Für diese Weiterreaktion müssen also entsprechende Gleichungen für das Reaktionsschema berücksichtigt werden. Für die Ableitung benützen wir dieselben Abkürzungen wie im vorangehenden Abschnitt, unter Hinzunahme der Symbole M_2, M_3 ... für Di-, Tri- ... Glykolphenyläther und M_2^-, M_3^- ... für die Anionen der entsprechenden Alkohole. Es wird ferner angenommen, daß das Äthylenoxyd in so hoher Konzentration vorhanden ist, daß seine Konzentration die Geschwindigkeit nicht beeinflußt. Um dies in der Gleichung zum Ausdruck zu bringen, wird das Symbol A in Klammer gesetzt.

Es ergibt sich dann folgendes Schema:

$$M^- + (A) = M_2^-, \tag{3}$$

$$M_2^- + M = M^- + M_2, \tag{4}$$

$$M_2^- + (A) = M_3^-, \tag{5}$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$\text{(gerade} = g) \quad M_i^- + M = M^- + M_i, \tag{g}$$

$$\text{(ungerade} = u) \quad M_i^- + (A) = M^-_{(i+1)} \text{ usw.} \tag{u}$$

Dieses Reaktionsschema enthält alle Reaktionen, die zur Beschreibung der experimentellen Ergebnisse gerade notwendig sind. Alle vernachlässigbaren Schritte sind fortgelassen, so alle Reaktionen entsprechend

$$M_i^- + M_k = M_k^- + M_i \quad k \neq i > 1, \tag{k}$$

die jedenfalls, solange reichlich Monoglykolphenyläther vorhanden ist, nicht ins Gewicht fallen.

Für M_2^- würde neben (4) als nächst wahrscheinliche Reaktion

$$M_2^- + M_3 = M_3^- + M_2$$

auftreten. Von dieser Reaktion kann man jedoch annehmen, daß sie zunächst neben (4) — sowohl wegen der geringen Konzentration des Triglykolphenyläthers (M_3) als auch wegen der Abnahme des Säure-

charakters der Alkohole mit steigendem Polymerisationsgrad — auch nicht ins Gewicht fällt.

Zur Vereinfachung nehmen wir weiter an, daß die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen (3), (5) ... (u) gleich groß sind, ebenso die der Reaktionen (4), (6), (8) ... (g), das heißt

$$k_3 = k_5 = k_7 \ldots = k_u \tag{II a}$$

und

$$k_4 = k_6 = k_8 \ldots = k_g. \tag{II b}$$

In dem obigen Schema verschwindet nun M nur nach allen geradzahligen Gleichungen. Es ist also:

$$-\frac{dM}{dt} = M \sum_{i=2}^{\infty} k_g M_i^- = k_4 M \sum_{i=2}^{\infty} M_i^-. \tag{III}$$

Aus der Bedingung der Konstanz der Zwischenkörper und unter Berücksichtigung der Gl. (II a) bzw. (II b) ergibt sich:

$$M_2^- = \frac{k_3}{k_4 M + k_3} \cdot M^-$$

oder allgemein

$$M_i^- = \left(\frac{k_3}{k_4 M + k_3}\right)^{i-1} \cdot M^-.$$

Man kann also die in Gl. (II) vorkommende Summe berechnen zu:

$$\sum_{i=2}^{\infty} M_i^- = \frac{k_3/(k_4 \cdot M + k_3)}{1 - k_3/(k_4 \cdot M + k_3)} \cdot M^- = \frac{k_3}{k_4 \cdot M} \cdot M^-. \tag{IV}$$

Da ferner die Summe aller M_i^- gleich der Konzentration des Katalysators ist, erhält man:

$$Kat = M^- + M_2^- + M_3^- + \ldots + M_\infty^- = \frac{M^-}{1 - k_3/(k_4 \cdot M + k_3)}$$

und

$$M^- = Kat\left(1 - \frac{k_3}{k_4 \cdot M + k_3}\right). \tag{V}$$

Aus (III), (IV) und (V) folgt:

$$-\frac{dM}{dt} = k_3 \cdot Kat \frac{1}{1 + k_3/k_4 M}. \tag{VI}$$

Tabelle 4.

II. Stufe (Temperatur 70° C).

Versuch	t = Zeit (korr.) [Min.]	$M/t \cdot Kat = k_{(I)}$ [Min.$^{-1}$]	$\overline{M} \cdot 10^2$ [Mol]	k_3 [Min.$^{-1}$] ($k_3/k_4 = 0{,}006_2$)
K 1	118,5	0,402	6,35	$0{,}44_1$
K 2	252,5	0,392	5,03	$0{,}44_1$
K 3	357,5	0,377	3,65	$0{,}44_1$

Die letzte Spalte der Tabelle 4 zeigt, wie gut die Berücksichtigung der Weiterreaktion (Berechnung nach Gl. (VI)) die experimentellen Befunde wiederzugeben gestattet, wobei für k_3/k_4 der Wert $0{,}006_2$ gesetzt wurde.

Der Wert für die Konstante k_3 des ersten Reaktionsschrittes der Stufe II

$$k_3 = 0{,}44 \text{ Min.}^{-1}$$

liegt deutlich über dem entsprechenden Wert der Stufe I.

$$k_1 = 0{,}37 \text{ Min.}^{-1}.$$

Aus der Temperaturabhängigkeit von k_3 (siehe die Abb. 4) ergibt sich die Aktivierungsenergie etwas höher als die von Stufe I zu:

$$E_{II} = 16{,}4 \pm 0{,}2 \text{ kcal},$$

wobei das Korrekturglied $k_3/k_4 = 0{,}006$ für alle Temperaturen gleich angenommen wurde.

Der A-Faktor der *Arrhenius*schen Gleichung errechnet sich daraus zu

$$A_{II} = 2{,}2 \cdot 10^8 \text{ sec}^{-1}.$$

Dieser Wert der Aktivierungsenergie muß noch innerhalb der *maximalen* Fehlergrenzen (1 kcal) mit dem Wert der Stufe I

$$E_I = 15{,}8 \pm 0{,}2 \text{ kcal}$$

als übereinstimmend betrachtet werden. Nach dem wahrscheinlichen Fehler ($\pm 0{,}2$) ist aber

$$E_{II} > E_I.$$

Diese Zunahme der Aktivierungsenergie der Stufe II ist aus der vorne diskutierten Vorstellung der abnehmenden Ionenstärke der Ausgangsmoleküle verständlich.

Trotzdem ist die Geschwindigkeit der Stufe II größer als die der Stufe I ($k_3 > k_1$). Damit errechnet sich die temperaturunabhängige Konstante — die die nicht von der Temperatur abhängigen Reaktionsmöglichkeiten widerspiegelt — der Stufe II deutlich größer als die der Stufe I (Faktor 3,2) und es ergibt sich die Frage, wie diese größere Reaktionsmöglichkeit im Falle des Monoglykoläthers zu erklären ist.

Der Grund kann in der größeren Reaktionsfläche, die bei freier Drehbarkeit für das Monoglykolphenylätherion besteht, also vor der Bildung des Stoßkomplexes, liegen. Er kann aber auch im Stoßkomplex selbst zu suchen sein, da die notwendige Energieabfuhr aus dem bimolekularen Stoßkomplex um so besser erfolgen wird, je höhermolekular dieser Stoßkomplex ist.

Der Übergang von Schwingungsenergie in Translationsenergie kann erheblich gehemmt sein. Die Energieabfuhr erfolgt daher in erster Linie

durch direkte Übertragung von Schwingungsenergie auf die Nachbarmoleküle[12]. Dazu kommt, daß ein größeres Molekül mehr Energie in seinen inneren Freiheitsgraden unterzubringen vermag, was sich immer dann auswirken wird, wenn die statistische Energieverteilung gestört ist. Das größere Molekül kann also mehr Energie unterbringen und mehr Energie abstrahlen und damit schneller den Stoßkomplex stabilisieren.

Einen weiteren Anhaltspunkt, der mehr für die letztere Erklärung spricht, bietet die Tatsache, daß die Zunahme der Umsatzgeschwindigkeit auch noch beim Übergang zu höheren Stufen auftritt, wie die Berechnung des Äthylenoxydumsatzes bei denjenigen Versuchen, bei denen Tri- und höhere Produkte entstehen, zeigt.

$$-\frac{dA}{dt} = k_3 M^- + k_5 M_2^- + \ldots$$
$$= \bar{k}_u (M^- + M_2^- + \ldots) = \bar{k}_u \, Kat,$$

woraus sich für $\bar{k}_u$ der Wert

$$\bar{k}_u = 0{,}49 \ (Min.^{-1})$$

berechnet.

Abschließend soll noch die eingangs gestellte Frage beantwortet werden, wieweit die Anlagerung von Äthylenoxyd an Phenol eine Kondensations- oder Polymerisationsreaktion ist. Aus der Tatsache, daß bei jedem Reaktionsschritt ein Ion gebildet wird, das weiter reagieren kann, müssen wir diese Anlagerung den Polymerisationsreaktionen zuschreiben und es besteht demnach kein *prinzipieller* Unterschied gegenüber der Reinpolymerisation des Äthylenoxyds. Dem polaren Ätheralkoholradikal

$$^+CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_nO^-,$$

das bei der Reinpolymerisation die Kette weiterträgt, entspricht das Ätheralkoholation

$$R(OCH_2CH_2)_nO^-$$

als Kettenträger bei der Anlagerung von Äthylenoxyd an Phenole. Der Unterschied in den äußeren Kennzeichen der beiden Reaktionen kommt dadurch zustande, daß bei dieser Anlagerung die Kette durch den einen Reaktionspartner abgebrochen werden kann, wodurch sie keine besondere Länge gewinnt. Im Extremfall, daß Phenol der eine Reaktionspartner ist, bricht die Kette jedesmal nach dem ersten Reaktionsschritt ab und es wird ausschließlich der entsprechende Monoglykolphenyläther gebildet.

Zusammenfassung.

Die Anlagerung von Äthylenoxyd an Phenol erfolgt über Ätheralkoholate ($R(OCH_2CH_2)_nO^-$) im Prinzip gleich wie die Polymerisation

[12] *S. d. F. Patat* und *E. Bartholomé*, Z. physik. Chem., Abt. B **32**, 396 (1936).

von reinem Äthylenoxyd über polare Ätheralkoholradikale ($^{+}CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_nO^{-}$). Der Kondensationscharakter dieser Anlagerungsreaktion, speziell die Möglichkeit, den Monoäthylenglykolmonophenyläther quantitativ zu fassen, kommt dadurch zustande, daß das Ausgangsprodukt entsprechend seinem Säurecharakter kettenabbrechend wirkt und speziell das stark saure Phenol jede Weiterreaktion unterbricht.

Es werden die ersten beiden Stufen der Anlagerung von Äthylenoxyd an Phenol (I. Stufe: Bildung des Monoglykolmonophenyläthers, II. Stufe: Bildung des Diglykolmonophenyläthers) quantitativ untersucht. Die Geschwindigkeit der Anlagerung des Äthylenoxyds ist in beiden Stufen der Katalysatorkonzentration proportional, unabhängig von der Konzentration an Phenol bzw. Glykolphenyläther und bei hohen Äthylenoxydgehalten (Molaritätsverhältnis Äthylenoxyd : Phenol $\sim 2:1$) unabhängig von der Äthylenoxydkonzentration.

Die Reaktion wird durch das Phenolation gestartet. Im weiteren Verlauf treten die Anionen der Mono-, Di-, Tri- . . . Glykolmonophenyläther als aktive Zwischenglieder (Kettenträger) auf.

Es wurden folgende kinetische Konstanten ermittelt:

a) Für die Geschwindigkeitskonstante bei 70° C:

$$\text{I. Stufe:} \quad -\frac{d[C_6H_5OH]}{dt} = \frac{d[C_8H_{10}O_2]}{dt} = k_1 \cdot [C_6H_5ONa],$$

$$k_1 = 0{,}37 \text{ Min.}^{-1};$$

$$\text{II. Stufe:} \quad -\frac{d[C_8H_{10}O_2]}{dt} = \frac{k_3 \cdot [C_8H_9O_2Na]}{1 + k_3/k_4\,[C_8H_{10}O_2]},$$

$$k_3 = 0{,}44 \text{ Min.}^{-1},$$

$$k_3/k_4 = 0{,}006_2;$$

b) für die Aktivierungsenergie:

$$E_{\text{I}} = 15{,}8 \pm 0{,}2 \text{ kcal}, \qquad E_{\text{II}} = 16{,}4 \pm 0{,}2 \text{ kcal};$$

c) für den A-Faktor der *Arrhenius*schen Gleichung:

$$A_{\text{I}} = 6{,}8 \cdot 10^7 \text{ sec}^{-1}, \qquad A_{\text{II}} = 2{,}2 \cdot 10^8 \text{ sec}^{-1}.$$

Zur Kenntnis der Salpetersäure. X*.

Methoden zur Gasanalyse im System N_2—NO—NO_2—N_2O_4—N_2O_3—HNO_2—HNO_3.

Von

A. Klemenc.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule in Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 13. Febr. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 28. Febr. 1952.)

Die singuläre Stellung, welche die Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen in der Anorganischen Chemie und Chemischen Technologie einnehmen, rechtfertigt es, einmal zusammenfassend das im Titel genannte System in besonderer Hinsicht zu behandeln. Es ist darüber zwar eine reiche Literatur vorhanden, die jedoch kritisch noch nicht verarbeitet ist. Dieses weite Gebiet kann mit Erfolg vorerst nur innerhalb eines engen Rahmens behandelt werden; es wird das Zweiphasengebiet Lösung-Gas gewählt. Wir wollen dies, ausgehend vom Vorgang

$$3\,NO_2 + H_2O \rightleftarrows 2\,HNO_3 + NO$$

in Angriff nehmen. Diese Reaktion führt zu einem Gleichgewicht

$$K = \frac{p_{NO} \cdot p^2_{HNO_3}}{p^3_{NO_2} \cdot p_{H_2O}}.$$

Zur Ermittlung von K braucht man die Partialdrucke p_{HNO_3} und p_{H_2O}; man umgeht ihre Bestimmung, indem man K für niedrige Partialdrucke von p_{NO} und p_{NO_2} ermittelt. Dann läßt sich nämlich K durch das Produkt $K = K_1 \cdot K_2$ ausdrücken, wenn der Reihe nach für

$$K_1 = \frac{p_{NO}}{p^3_{NO_2}} \quad \text{und} \quad K_2 = \frac{p^2_{HNO_3}}{p_{H_2O}}$$

gesetzt wird. Man muß nur durch Einleiten von Stickstoffdioxyd in eine vorgegebene wäßrige Salpetersäurelösung *bekannter* Konzentration das

* Herrn Prof. Dr. *A. Skrabal* zum 75. Geburtstag gewidmet.

Gleichgewicht herstellen, wobei man die Lösungsmenge so groß wählt, daß keine nennenswerte Änderung in der Konzentration eintritt. Von der angewendeten Salpetersäure ist die Konzentration und damit p_{HNO_3} und p_{H_2O} bekannt. Im Gleichgewicht hat man dann im Gas die Partialdrucke p_{NO} und p_{NO_2} zu bestimmen, wonach alles für die Ermittlung von K bekannt ist. (Etwas anders geht man nach Methode III vor.) Wie man zur thermodynamischen, vom Druck und Konzentration unabhängigen Konstante K kommt, ist in der Arbeit von *Abel*, *Schmidt* und *Stein*[1] ausgeführt.

Die Löslichkeit des Stickstoffdioxyds in der Salpetersäure ist sehr groß, sie ist sogar etwas größer als die des Ammoniaks in Wasser[2]. Es ist daher verständlich, daß bei höheren p_{NO_2}-Partialdrucken im Gleichgewicht im Gas ein höherer p_{HNO_3}-Partialdruck vorhanden sein wird, als bei gleicher Temperatur der reinen wäßrigen Lösung der Salpetersäure entspricht. Ferner hat die Salpetrige Säure einen Dampfdruck[3], der besonders bei niedrigen Konzentrationen der Salpetersäure (bis etwa 5 n) HNO_3 einen deutlichen Einfluß auf die Ergebnisse der Gasanalyse ausüben muß; hier ist sicher $p_{HNO_2} > p_{NO_2}$.

Man hat, sobald man zu höheren Konzentrationen der Salpetersäure übergeht, im Gas auf alle möglichen Molekelarten Rücksicht zu nehmen; das sind NO, NO_2, N_2O_3, N_2O_4, HNO_3, HNO_2, und N_2, mithin gerade Systeme von erheblichem technischem Interesse. Hier sind die Partialdrucke p_{HNO_3} und p_{NO_2} sicher nicht mehr voneinander unabhängig. Wie es mit p_{HNO_2} steht, ist noch unbekannt. Das Produkt $K = K_1 \cdot K_2$ hat aus diesem und anderen Gründen keine exakte Bedeutung mehr, auch wenn man die Konzentration der im Gleichgewicht befindlichen Salpetersäure genau kennen würde. Man hat zur Zeit keine direkte Methode, um in einer Gasmischung neben den verschiedenen Stickstoffoxyden den Gehalt an Salpetersäure und Salpetriger Säure zu bestimmen.

Bevor jedoch auf diese Angelegenheiten eingegangen werden kann, ist es vorerst von Interesse, die bisher in der Literatur angegebenen Methoden zur Gasanalyse im betrachteten System etwas übersichtlich zu besprechen; es sind deren drei. Schließlich wird eine vierte Methode ausgeführt, die ich in Gemeinschaft mit *C. Bunzl*, *K. Muha* und *E. Hajek*[4] ausgearbeitet habe. Wir haben sie in ausgedehnten Arbeiten verwendet,

---

[1] *E. Abel*, *H. Schmidt* und *M. Stein*, Z. Elektrochem. **36**, 692 (1930); siehe Bemerkungen weiter unten.

[2] *A. Klemenc* und *J. Rupp*, Z. anorg. allg. Chem. **194**, 51 (1930); siehe ferner über die Lösungskurve des Systems HNO_3—H_2O—NO_2: *A. Klemenc* und *Th. Spies*, Mh. Chem. **77**, 216 (1946).

[3] *E. Abel* und *E. Neusser*, Mh. Chem. **52/53**, 855 (1929).

[4] a) *A. Klemenc* und *C. Bunzel*, Z. anorg. allg. Chem. **122**, 315 (1922). — b) *A. Klemenc* und *K. Mucha*, ibid. **134**, 208 (1924). — c) *A. Klemenc* und *E. Hayek*, ibid. **186**, 131 (1930).

aber bisher noch nicht vollständig und zusammenhängend veröffentlicht; sie ist allgemeiner anwendbar, als dies in den vorerst zu besprechenden drei Methoden der Fall ist.

I. Absorption der Gase in alkalischer Lösung. *Prinzip.* Es liegt eine Gasmischung vor, Gehalt an Mol $(NO) = c$, an Stickstoffdioxyd $(NO_2) = r$. Man ermittelt azidimetrisch Ac entsprechend den gebildeten Molen Salpetersäure und Salpetrige Säure durch Absorption der Gase in alkalischer Lösung. Sind (HNO_3) und (HNO_2) die entsprechenden Mole, so ist in Stickstoffäquivalenten (die zugleich Säureäquivalente sind) ausgedrückt

$$Ac = (HNO_2) + (HNO_3). \tag{1}$$

Der Nitritgehalt wird durch Titration mit Kaliumpermanganat bestimmt und ergibt den Wert P_{HNO_2}; ausgedrückt in Molen Salpetrige Säure ist dann $P_{HNO_2} = (HNO_2)$.

Die für die Reaktion der Gase in verdünnter Lauge zugrunde liegenden Gleichungen sind:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{(a)} & 3\,NO_2 + H_2O = 2\,HNO_2 + NO, \\ \text{(b)} & NO_2 + NO + H_2O = 2\,HNO_2. \end{array}\right\} \tag{2}$$

Es sind drei Fälle möglich: 1. $r > c$; 2. $r = c$; 3. $r < c$.

1. $r > c$. Es beträgt die im Gasraum als Distickstofftrioxyd (N_2O_3) reagierende Molzahl r und als Stickstoffdioxyd $(r - c)$. Bei der Lösung des Stickstoffdioxyds Gl. (a) bildet sich c' Mol Stickoxyd, und zwar 1 Mol NO_2 gibt $^1/_3$ Mol NO; das gebildete Stickoxyd bindet das im Überschuß vorhandene Stickstoffdioxyd als $NO_2 \cdot NO$, womit eine *Zunahme* an dieser Molekelart für die Reaktion (b) und eine *Abnahme* an Stickstoffdioxyd für die Reaktion (a) verbunden ist.

$$c' = {}^1/_3\,(r - c - c') = (r - c)/4. \tag{3}$$

Die schließliche Molzahl $(NO_2 \cdot NO)$, die nach Gl. (b) reagieren muß, ist

$$(NO \cdot NO_2) = r + c' = r + (r - c)/4 \tag{4}$$

und die gleichzeitig vorhandene Molzahl (NO_2) beträgt

$$(NO_2) = (r - c) - (r - c)/4 = {}^3/_4\,(r - c). \tag{5}$$

Die Mole (HNO_3) und (HNO_2), welche nun gebildet werden, betragen nach Gl. (a) bzw. Gl. (b)

$$(HNO_3) = \frac{3}{2}\,\frac{3}{4}\,(r - c), \tag{6}$$

$$(HNO_2) = \frac{1}{2}\left(r + \frac{r - c}{4}\right) = \frac{5\,r - c}{8}. \tag{7}$$

Es ist dann

$$Ac = \frac{7\,r - 5\,c}{4}, \tag{8}$$

$$P_{HNO_3} = \frac{5r - c}{8}. \tag{9}$$

Aus diesen beiden Gleichungen ergibt sich

$$r = 2/9\,(10P_{HNO_3} - Ac), \tag{10}$$

$$c = 2/9\,(14P_{HNO_3} - 5\,Ac). \tag{11}$$

2. $r = c$; $\quad Ac = {}^1/_2\,c = {}^1/_2\,r$; $\quad P_{NO_2} = {}^1/_2\,r = {}^1/_2\,c.$ (12)

3. $r < c$; es beträgt die im Gasraum als N_2O_3 reagierende Molzahl r und $(c - r)$ Mole Stickoxyd bleiben übrig; diese mit Sauerstoff oxydiert, geben $(c - r)$ Mole Stickstoffdioxyd; die Absorption in Lauge erfolgt bei Gegenwart von Sauerstoff ($2\,NO_2 + H_2O + {}^1/_2\,O_2 = 2\,HNO_3$), das heißt, es entsteht nur Nitrat.

$$Ac = (HNO_3) + (HNO_2),$$

$$(HNO_3) = (c - r) = Ac - P_{HNO_3}, \tag{13}$$

$$(HNO_2) = r/2 = P_{HNO_3}, \tag{14}$$

$$Ac = (c - r) + r/2 = c - r/2, \tag{15}$$

$$r = 2\,P_{HNO_3}, \tag{16}$$

$$c = Ac + P_{HNO_3}. \tag{17}$$

Diese Analysenmethode ist von *Burdick* und *Freed*[5] verwendet worden. Ich habe sie ihrem Arbeitsvorgang entsprechend dargestellt. Sie sagen: „it is evident that $^3/_2$ the nitrate plus $^1/_2$ nitrite the first absorption train is a measure of the nitrogen peroxide (in mols NO_2) and the total nitrate and nitrite expressed in equivalents, minus the nitrogen peroxide (in mols as NO_2) is a measure of the nitric oxyde absorbed from the original gas". Das ist, wie die Gl. (10), (11) bzw. (16) und (17) zeigen, nicht richtig. So kommt es, daß z. B. die Werte für das Verhältnis der Partialdrucke $p_{NO_2}/p^3_{NO_2}$, die in die Berechnung der Gleichgewichtskonstante eingehen, bei den genannten Autoren um fast das dreifache zu niedrig sind im Vergleich zu den nach richtigen Methoden bestimmten Werten von *Abel*, *Schmidt* und *Stein*[1] und *Chambers* und *Sherwood*[6].

Man sieht, diese analytische Methode verlangt je nach der Zusammensetzung des Gases einen anderen Weg. Es ist ferner in der Ableitung stillschweigend die Annahme gemacht, daß die Absorption von $NO \cdot NO_2$ sehr viel rascher als die von NO_2 erfolgt. Zwar spricht dafür die allgemeine Erfahrung, daß dies der Fall ist, doch sind mir keine diesbezüglichen genauen Untersuchungen bekannt. Man wird deshalb diese Methode für exakte Messungen stets mit gebührender Vorsicht verwenden; ein

[5] *Ch. L. Burdick* und *E. St. Freed*, J. Amer. chem. Soc. **43**, 518 (1921).
[6] *F. S. Chambers* und *T. K. Sherwood*, J. Amer. chem. Soc. **59**, 316 (1937).

Stickstoffgehalt des Gases kann nach dieser Methode, ohne besondere zusätzlichen Anordnungen, überhaupt nicht bestimmt werden.

II. *Prinzip.* Es werden dem Gleichgewichtssystem mit Hilfe evakuierter gewogener Glaskugeln beim Gleichgewichtsdruck Gasproben entnommen und dann abermals gewogen. In der einen Kugel erfolgt die Oxydation der Stickstoffoxyde bei Sauerstoffüberschuß und Titration der gebildeten Salpetersäure. In der zweiten Kugel wird durch Oxydation der Stickstoffoxyde zu Salpetersäure durch den Verbrauch an Kaliumpermanganat in schwach saurer Lösung ermittelt.

Befinden sich im Gasraum die folgenden Molekelarten und diesen entsprechenden Molzahlen

	HNO_3	NO_2	N_2O_4	NO	N_2O_3	H_2O
Mole	x	y	y'	z	u	h

Es wird vorerst $u = 0$ gesetzt. Es beträgt das Gewicht G_1 des in der Kugel 1 abgewogenen Gases

$$63\,x + 46\,y + 92\,y' + 30\,z = G_1, \tag{1}$$

$$63\,(x + y + 2\,y' + z) = SG_1 \text{ azid. titr. Gramm Salpetersäure.} \tag{2}$$

Da Wägung der Kugel, die etwas Wasser enthält, erfolgt, ist h nicht zu berücksichtigen.

In der Kugel 2, die eine schwach angesäuerte Permanganatlösung enthält, ist G_2 das Gewicht des Gases. Da das Volumen der Kugel 2 verschieden von dem der Kugel 1 ist, wird eine andere Anzahl von Molekel aufgenommen, was durch Unterstreichung angezeigt ist.

$$63\,\underline{x} + 46\,\underline{y} + 92\,\underline{y'} + 30\,\underline{z} = G_2. \tag{3}$$

Der Verbrauch an Kaliumpermanganat in schwach saurer Lösung gibt

$$^1/_3\,\underline{y} + {}^2/_3\,\underline{y'} + {}^3/_3\,\underline{z} = P, \tag{4}$$

wenn P in Molen $KMnO_4$ ausgedrückt ist.

Aus Gl. (1) und (3) erhält man

$$y + 2\,y' = \frac{G_1}{16} - \frac{15}{8 \cdot 63}\,\frac{S}{G_1} - \frac{33}{16}\,x. \tag{5}$$

Aus Gl. (4) und (5)

$$\underline{y} + 2\,\underline{y'} = \frac{G_2}{36} - \frac{15}{18}\,P - \frac{63}{60}\,\underline{x}. \tag{6}$$

Ist p_{HNO_3} der Druck der reinen Salpetersäure im Gleichgewicht bei $T°K$ und ist V_e das Volumen der entnommenen Gasprobe, so ist allgemein $x = p_{HNO_3} \cdot V_e/R \cdot T$.

Da in beiden Fällen das bekannte Gleichgewicht $p^2_{NO_2}/p_{N_2O_4} = K'$ vorhanden sein muß,

$$\frac{y^2}{y'} = \frac{\underline{y}^2}{\underline{y}'} = K' \frac{V}{RT} \tag{7}$$

kann man sowohl nach der Analyse des Inhaltes der Kugel 1 oder Kugel 2 die Zusammensetzung des Gases mit Hilfe Gl. (5) bzw. (6) finden; und dann die Werte für z oder $\underline{z}$ nach Gl. (2) bzw. (4). Es muß das Volumen V und die Temperatur T der im Gleichgewicht befindlichen Gasmischung bekannt sein, der die Gasprobe entnommen wird.

Zu dieser Bestimmung ist zu sagen, daß eine Gaswägung vorgenommen wird; eine seltene analytische Ausführung. Wenn man z. B. eine 200 ccm fassende Kugel verwendet, so beträgt die Gewichtszunahme beim angegebenen Druck eines Versuches rund 0,0300 g, das ist relativ wenig und Wägungsfehler kommen hier schon zur Geltung, zumal man es mit aggressiven Gasen zu tun hat, die Hahnfett angreifen. *Chambers* und *Sherwood*[6], die diese Methode verwendeten, haben sie ausgezeichnet ausgeführt, da ihre Messungen mit den exakten Werten von *Abel*, *Schmidt* und *Stein*[1] sehr gut (allerdings innerhalb eines engen Konzentrationsbereiches 35 bis 55% HNO_3) übereinstimmen. Daß man auf zwei verschiedenen Wegen, Oxydation mit Sauerstoff oder Oxydation mit Permanganat, zu gleichen Ergebnissen kommen muß, bedeutet einen besonderen Vorteil dieser analytischen Methode. Ein Stickstoffgehalt des Gases ließe sich, nach Änderung der Arbeitsmethoden, leicht bestimmen.

Es beträgt pro 1 g abgewogene Gasmenge Mole HNO_3 in der Kugel 1

$$\frac{S_{G_1}}{G_1} = \frac{x + y + 2y' + z}{63x + 46(y + 2y') + 30z} \tag{8}$$

in der Kugel 2

$$\frac{3P}{G_2} = \frac{\underline{y} + 2\underline{y}' + 3\underline{z}}{63\underline{x} + 46(\underline{y} + 2\underline{y}') + 30\underline{z}} \tag{9}$$

Die Autoren (*Ch.* und *Sh.*) sagen: „in accordance with the theory the equivalents of nitric acid per gramm of sample formed in the first bulb were a third of the equivalents of permanganate per gramm of sample reduced in the second". Das ist angenähert, wie man aus den Gl. (8) und (9) sieht, nur dann richtig, wenn allgemein $y + 2y' \gg 3z$ und $y + 2y' \gg x$ ist, das heißt bei niedrigen p_{NO}- und p_{HNO_3}-Partialdrucken.

Ist die Bildung von Distickstofftrioxyd Molzahl u zu berücksichtigen, so hat man die folgenden Ausdrücke: In der Kugel 1

$$\left.\begin{aligned} 63x + 46(y + 2y') + 30z + 76u &= G_1, \\ 63(x + y + 2y' + z + 2u) &= S_{G_1}. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

In der Kugel 2:

$$\left.\begin{aligned} 63\underline{x} + 46(\underline{y} + 2\underline{y}') + 30\underline{z} + 76\underline{u} &= G_2, \\ {}^1/_3\underline{y} + {}^2/_3\underline{y}' + {}^3/_3\underline{z} + {}^4/_3\underline{u} &= P. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Daraus findet man die Gl. (5) und (6) entsprechenden Gleichungen:

$$y + 2\,y' + u = \frac{G_1}{16} + \frac{15}{8 \cdot 63}\,S_{G_1} - \frac{33}{16}\,x, \tag{5'}$$

$$\underline{y} + 2\,\underline{y'} + \underline{u} = \frac{G_1}{36} - \frac{15}{18}\,P - \frac{63}{36}\,\underline{x}. \tag{6'}$$

Zu diesen kommen die Ausdrücke für die Gleichgewichtskonstanten K' und $K'' = p_{N_2O_3}/p_{NO} \cdot p_{NO_2}$. Man hat dann z. B. die Gleichungsfolge

$$\left.\begin{aligned} y + 2\,y' + u &= \frac{G_1}{16} - \frac{15}{8 \cdot 63}\,S_{G_1} - \frac{33}{16}\,x, \\ \text{nach Gl. (10)} \quad & \\ z + y + 2\,y' + 2\,u &= S_{G_1}/63 - x, \\ y^2/y' &= K' \cdot R\,T/V, \\ u/z\,y &= K''\,V/R\,T. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Aus diesen vier Gleichungen lassen sich y, y', z und u berechnen.

III. *Prinzip.* Es wird das Absorptionsspektrum des Gleichgewichtsgases mit dem eines reinen NO_2-Gases von entsprechendem Druck verglichen. Man mißt den Gesamtdruck p

$$p = p_{NO} + p_{NO_2} + p_{N_2O_4} + p_{N_2O_3} + p_{HNO_2} + p_{HNO_3} + p_{H_2O}.$$

Im Bereich 1 bis 2,5 n HNO_3 ist die Summe der Drucke $p_{N_2O_3} + p_{HNO_2} + p_{HNO_3}$ im Verhältnis zu p_{NO} klein, so daß man mit einer entsprechend kleinen Korrektur (etwa 4 Torr) an p auskommen kann[7]. Im reinen Vergleichsgas mißt man $p' = p_{NO_2} + p_{N_2O_4}$, dessen Spektrum mit dem des Gleichgewichtsgases bei gleicher Temperatur übereinstimmt. Aus der Kenntnis $K' = p^2_{NO_2}/p_{N_2O_4}$ findet man p_{NO_2} und $p_{N_2O_4}$, also $p_{NO} = p - p'$.

Diese Methode haben *Abel, Schmidt* und *Stein*[1] verwendet. Die Konzentration der im Gleichgewicht befindlichen Salpetersäure wird bestimmt, indem die vorhandene Salpetrige Säure nach der eleganten Methode von *Fischer* und *Steinbach*[8] mit Methylalkohol als Methylester ausgeblasen wird. Die Berechnung der thermodynamischen Konstante K zeigt, wegen ihrer Übereinstimmung mit dem auf ganz anderem Weg aufgefundenen Wert von *H. Pick*[9], daß sie im System der verdünnten Salpetersäure richtige Werte liefert. Genannte Autoren haben die Untersuchungen des Systems bis 14 n HNO_3 ausgedehnt. Leider kann man nach den mitgeteilten Versuchen kein Urteil gewinnen, inwieweit die Bildung der Molekelarten $HNO_3 \cdot NO_2$, von denen oben die Rede ist,

[7] Für p_{H_2O} kann der Dampfdruck des reinen Wassers eingesetzt werden.
[8] *W. M. Fischer* und *N. Steinbach*, Z. anorg. allg. Chem. **78**, 134 (1912).
[9] *H. Pick*, Z. Elektrochem. **26**, 182 (1920).

im Vergleich der Absorptionsspektra einen Einfluß ausüben. Daß die Molekel $HNO_3 \cdot NO_2$ gefärbt sein wird, ist natürlich außer Zweifel.

Diese Methode ist rein physikalisch; sie erfaßt das System, soweit es notwendig ist, um die thermodynamische Konstante K zu bestimmen. Nach dem Wert der Konstante

$$p_{N_2O_3}/p_{NO} \cdot p_{NO_2} \approx 0{,}7 \ (25°, \text{Atm.})$$

sieht man, daß ansteigend bis 5 n HNO_3, $p_{N_2O_3}$ tatsächlich noch gering ist. Obgleich in diesem Gebiete $p_{HNO_2} > p_{NO_2}$ ist, macht dies wenig aus, da p_{HNO_2} nicht in K enthalten ist. In einer 13 n HNO_3 z. B. ist $p_{N_2O_3} \approx$ $\approx$ 50 Torr, beträgt bei 1 Atm. Gesamtdruck also bereits 7%. Für eine Ermittlung des $p_{N_2O_3}$-Partialdruckes ist diese Methode nicht geeignet; man kann ihn nach der Methode II bestimmen.

IV. *Prinzip.* A. Es wird die gezogene Gasprobe mit Bromat in saurer Lösung oxydiert und der übrigbleibende Stickstoff abgemessen. Der Verbrauch an Bromat ist ein Maß für die vorhandenen Stickstoffoxyde und Salpetrige Säure, die zu Salpetersäure oxydiert werden. In der gebildeten Lösung wird der Gesamtstickstoff nach *Schlösing* oder im Nitrometer bestimmt. B. In Fällen, wo ein großer Überschuß an Stickstoffoxyd vorhanden ist, wird der Gehalt an Stickstoffdioxyd durch Absorption mit konz. Schwefelsäure direkt bestimmt; verbleibende Gase Stickoxyd und Stickstoff werden nach A bestimmt.

Wenn in den folgenden Ausführungen etwas eingehend der Vorgang bei der Analyse des Gleichgewichtsgases ausgeführt wird, so geschieht dies deshalb, weil sie immerhin eine länger dauernde Arbeit betrifft; in den Einzelheiten macht sie gar keine Schwierigkeiten. Die zugrunde liegenden Methoden sind in den angegebenen Abhandlungen enthalten[4].

A.

1. Gasgefäß, wie in Anm. 4, c, S. 197, ausgeführt, wird in einem evakuierten Gefäß von bekanntem Volumen V aus dem im Gleichgewicht befindlichen System Gas entnommen.

2. Gasrest. Nach der Oxydation des N^{II} bis N^{IV} mit Bromat zu N^V verbleibt ein Gasrest v, der in einer Quecksilberbürette trocken (Anm. 4, c, S. 198) bestimmt wird. Es ist dies reiner Stickstoff: $(N_2) + (N_2)_L$ Mol.

3. Bestimmung des Bromatverbrauches. Die verbleibende Lösung (nach 2) wird in einem Meßkolben V_K aufgefüllt und davon bestimmte Mengen verwendet, erstens für die Rücktitration des Bromats und zweitens für die Bestimmung des Gesamtstickstoffes.

Der Verbrauch des Bromats gibt (Anm. 4, b, S. 218) den Wert für den im Gas vorhandenen Gesamtstickoxyd [NO] und Gesamtstickstoffdioxyd $[NO_2]$, und zwar $3\,[NO] + [NO_2]$.

4. Ermittlung des Gesamtstickstoffes nach *Schlösing* oder im Nitrometer. Hier erhält man in gleicher Bezeichnungsweise $[NO] + [NO_2] + (HNO_3)$. Die Bestimmung nach *Schlösing* ist bekanntlich nicht ganz genau; man erhält immer zu niedrige Werte. Wir haben daher von Zeit zu Zeit es unternommen, mit bekannten Gewichtsmengen Kaliumnitrat und bestimmten Mengen HCl-haltigem Eisen-II-Chloridlösungen „Eichanalysen" durchzuführen. Mit den so gefundenen Fehlern wurden die weiteren Bestimmungen korrigiert, solange die gleiche Lösung verwendet wurde. Es wurde bei allen Versuchen die gleiche Dauer der Analyse, die gleiche Temperatur des Wassers in der Wanne usw. streng eingehalten. So war es sicher, einen schon sehr genauen Wert zu bekommen, der dem im Nitrometer gefundenen gleich war. Zuweilen wurde nämlich der gesamte Stickstoffgehalt auch im Nitrometer bestimmt: eine entsprechende Teilung der Lösung im Kolben V_K wurde schwach alkalisch gemacht, bis auf einige Kubikzentimeter eingeengt und dann das Stickoxyd bestimmt; der Bromatgehalt stört nicht.

Beispiel:

1. Gasgefäß $V = 0{,}1019$ l, $t = 16{,}0$, $p = 20{,}6$ Torr, die im Gasgefäß vorhandene Luft beträgt $1{,}16 \cdot 10^{-4}$ Mol. Dem entsprechen Mole Stickstoff bzw. Sauerstoff: $92 \cdot 10^{-6} = (N_2)_L$, $24 \cdot 10^{-6} = (O_2)_L$.

2. Gasrest $v = 12{,}4$ ccm, $p = 730$ Torr, $t = 16{,}0$, $(N_2) + (N_2)_L = 502 \cdot 10^{-6}$, daher $(N_2) = 410 \cdot 10^{-6}$.

3. Bromattitration (Anm. 4 b, S. 218): $V_K = 303{,}1$ Thiosulfatlösung, $9{,}751 \cdot 10^{-5}$ Mol $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$/ccm. Zur Oxydation werden 15,0 ccm Bromatlösung verwendet, dieser entsprechen 156,7 ccm der Thiosulfatlösung. Es werden 99,5 ccm im Meßkolben enthaltenen Lösung titriert und 22,0 ccm Thiosulfat verbraucht, demnach $z = 22{,}0 \cdot 303{,}1/99{,}5 = 67{,}0$, also (Anm. 4 b, S. 218) $A = 3\,[NO] + [NO_2] = \frac{5}{6}\,89{,}7 \cdot 9{,}751 \cdot 10^{-5} = 7295 \cdot$ $\cdot 10^{-6}$ Mol.

4. Gesamtstickstoff, Bestimmung nach *Schlösing*. Es werden 75,0 ccm Lösung verwendet (Anm. 4 b, S. 218). Bei der Ablesung in der Eudiometerröhre: Barometer $b = 743$, $t = 16{,}6$, $v = 28{,}4$, $p_{H_2O} = 14$ (Tension des Wassers bei $t°$), demnach beträgt der Gesamtstickstoff

$$B = [NO] + [NO_2] + (HNO_3) = \frac{(b - p_{H_2O})\,28{,}4 \cdot 303{,}1}{760\,(273 + 16)\,10^3 \cdot 0{,}082 \cdot 75} =$$

$$= 4645 \cdot 10^{-6}\ \text{Mol}$$

Die Korrektur für die Ablesung beträgt + 2,5%, demnach $B = 4756 \cdot 10^{-6}$ Mol. Über die Genauigkeit der erhaltenen Werte ist in Anm. 4 b, S. 219, etwas gesagt. Da ein Fehler $\pm 20 \cdot 10^{-6}$ Mol für Stickoxyd möglich ist, werden die Prozentfehler für Stickstoffoxyd und -dioxyd etwa ± 2 bis 3% betragen. Stickstoff wird direkt bestimmt, hier ist der Fehler bedeutend kleiner. Wird die Bestimmung im Nitrometer gemacht, so hat sich unter den Bedingungen unserer Versuche gezeigt, daß man richtige Werte bekommt, wenn für die Löslichkeit des Stickoxyds in der Schwefelsäure der *doppelte* Wert verwendet wird, wie er von *Lubarsch* angegeben wird (Anm. 4 b, S. 211).

Der Gesamt-N-Gehalt beträgt:

$$(NO) + 2\,(N_2O_3) + (NO_2) + (HNO_2) + (HNO_3) = B,$$

$$\text{da} \begin{cases} [NO] = (NO) + (N_2O_3) + {}^1/_2\,(HNO_2), \\ [NO_2] = (NO_2) + (N_2O_3) + {}^1/_2\,(HNO_2), \end{cases}$$

ergibt sich $[NO] + [NO_2] + (HNO_3) = B$.

Aus den Gleichungen für A und B ist $[NO]$ und $[NO_2]$ zu berechnen, wenn (HNO_3) in der Summe für B vernachlässigt wird.

B.

1. Direkte Bestimmung des (NO_2)-Gehaltes. In Fällen, wo ein großer Überschuß an Stickoxyd vorhanden ist, bestimmt man beide Gase direkt.

Prinzip. Ein NO—NO_2 enthaltendes Gas $(NO) \gg (NO_2)$ wird mit konz. Schwefelsäure geschüttelt, das Stickstoffdioxyd wird als N_2O_3 absorbiert und dieses im Nitrometer als $(NO)_n$ bestimmt; ${}^1/_2\,(NO)_n = (NO_2)$. Das im Gas verbleibende Stickoxyd $(NO) - {}^1/_2\,(NO)_n$ wird mit Bromat titriert und der zurückbleibende Stickstoff abgemessen.

Im folgenden ist nicht besonders Rücksicht genommen auf die im Gasraum vorhandenen Molekelarten N_2O_3, HNO_2 und HNO_3; ihr Einfluß auf das Ergebnis der Analyse kann aus den Ausführungen zur Methode II abgeleitet werden.

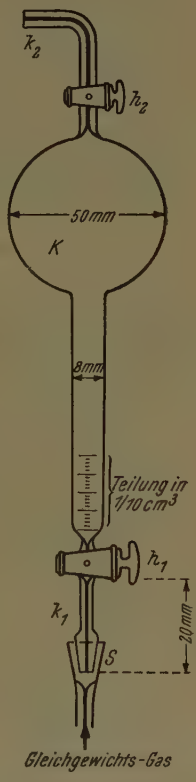


Abb. 1. *Kugelbürette zur Trennung von Stickstoffdioxyd von in großem Überschuß vorhandenem Stickoxyd.* Mit Hilfe der evakuierten Bürette entnimmt man bei der Schliffanordnung S über Hahn h_1 dem Gleichgewichtsgefäß das zu analysierende Gas. Nach Kühlung der Kugel K mit Eis—Kochsalz, läßt man über die Kapillare k_2, Hahn h_2 konz. Schwefelsäure (2—3 ccm) einfließen und bestimmt deren Menge genau an der Teilung. Nach dem Schütteln ist das ganze Stickstoffdioxyd als Distickstofftrioxyd gelöst. Man läßt eine bestimmte Menge in ein Nitrometer ausfließen; die Menge selbst kann wieder an der Teilung abgelesen werden. Das im Nitrometer gefundene Stickoxyd entspricht dem doppelten Gehalt des Stickstoffdioxydes[10]. Vor der Abmessung muß die Kapillare k_1 mit der zu analysierenden Säure über h_1 gefüllt werden!

Im Gas vorhandene Salpetersäure und Salpetrige Säure löst sich in der Schwefelsäure, wodurch der Wert von (NO_2) zu hoch gefunden werden kann.

Es wird ein Kugelgefäß von bekanntem Volumen verwendet, dessen Form die Abb. 1 angibt.

---

[10] Man kann, wenn notwendig, ein Nitrometer für kleine Gasmengen verwenden: *A. Klemenc* und *E. Hayek*, Z. anorg. allg. Chem. **165**, 157 (1927).

2. Das im Kugelgefäß zurückbleibende Gas enthält nur noch Stickoxyd und Stickstoff. Das Gasvolumen V' wird mit einer Quecksilberbürette gemessen (Arbeitsweise Anm. 4, b, S. 210).

3. Es muß nun der Gehalt an Stickoxyd in diesem Gas bestimmt werden, was nach der hier besonders wertvollen Bromatmethode durchgeführt wird: Aus der Quecksilberbürette wird mit Hilfe eines evakuierten Gefäßes (Form Anm. 4 b, S. 210) eine bestimmte Gasmenge entnommen, Bromatlösung in diese eintreten gelassen und dann nach *a* entsprechend entsprechend gearbeitet. Nun ist alles bestimmt, um die Zusammensetzung des Gases anzugeben.

Beispiel:

1. Volumen des Kugelgefäßes 122,6 ccm. Nach dem Evakuieren $p = 4{,}9$ Torr, $t = 19{,}5°$, noch vorhanden im Gefäß $3{,}30 \cdot 10^{-5}$ Mol Luft. Mole $(O_2)_L = 6{,}9 \cdot 10^{-6}$; $(N_2)_L = 26 \cdot 10^{-6}$.

Eingelassene Menge Schwefelsäure 3,50 ccm; verwendet 2,27 ccm zur Bestimmung im Nitrometer. Hier erhält man 2,5 ccm Stickoxyd. $t = 20{,}3$, $p = 734$ Torr, demnach ist die gesamte Molzahl Stickoxyd

$$\frac{734 \cdot 2{,}5 \cdot 10^{-3} \cdot 3{,}5}{760 \cdot 0{,}082 \cdot 293 \cdot 2{,}27} = 155 \cdot 10^{-6} \text{ Mol.}$$

Nun hat man zu beachten, daß 1 Mol Stickoxyd $^1/_2$ Mol Stickstoffdioxyd entspricht. Wenn man die Korrektur berücksichtigt, daß im evakuierten Gefäß $(O_2)_L$ Mol Sauerstoff vorhanden waren, die weiteres Stickoxyd zu Stickstoffdioxyd oxydierten, so erhält man den Gehalt an

$$(NO_2) + \frac{1}{2}(HNO_3) + \frac{1}{2}(HNO_2) = \frac{1}{2} \cdot 155 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 6{,}9 \cdot 10^{-6} =$$
$$= 63{,}7 \cdot 10^{-} \text{ Mol.}$$

2. Die im Kugelgefäß vorhandene Gasmenge $V' = 112{,}8$ ccm, $p = 734$ Torr, $t = 20{,}5$. Es ist

$$(NO) + (N_2) + (N_2)_L = \frac{734 \cdot 0{,}1128}{760 \cdot 293{,}5 \cdot 0{,}082} = 4524 \cdot 10^{-6} \text{ Mol}$$

oder

$$(NO) + (N_2) = 4524 \cdot 10^{-6} - 26 \cdot 10^{-6} = 4498 \cdot 10^{-6}.$$

3. Volumen des evakuierten Gefäßes 137,0 ccm, $p = 4{,}8$, $t = 19{,}1$, demnach Molzahl $(O_2)_L = 7{,}55 \cdot 10^{-6}$, $(N_2)_L = 28{,}4 \cdot 10^{-6}$. Für die Analyse wurden 47,6 ccm verwendet. Zur Oxydation des Stickoxyds sind 10,0 ccm Bromatlösung verwendet worden und entsprechen 93,9 ccm einer Thiosulfatlösung, die 0,1016 Mol $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ pro Liter enthält. Die Lösung wurde nach Oxydation und Vertreiben des Broms in einem Meßkolben, Inhalt 304,8 ccm, eingefüllt. Es verbrauchten 100,0 ccm dieser Lösung bei der Rücktitration des Bromats 14,6 ccm. Für die ganze Lösung $14{,}6 \cdot 3{,}048 = 44{,}5 = z$. Demnach der Gesamtverbrauch der Thiosulfatlösung: $93{,}9 - 44{,}5 = 49{,}4$ ccm, folglich

$$3\,(NO) = \frac{5}{6}\, 49{,}4 \cdot 0{,}1016 \cdot 10^{-3} \frac{112{,}8}{47{,}6} = 9908 \cdot 10^{-6} \text{ Mol.}$$

Zu den Molen Stickoxyd ist das Stickoxyd zu addieren, das bei der Absorption des Stickstoffdioxyds als N_2O_3 nach (1) gebunden wurde. Ferner die nach

Oxydation durch den restlichen Sauerstoffgehalt gebildete Menge Stickstoffdioxyd. Demnach:

$$(9908 + 2 \cdot 7{,}55 + {}^1/_2\,155)\,10^{-6} = 10000 \cdot 10^{-6},$$
$$(NO) = 3333 \cdot 10^{-6}.$$

Die Zusammensetzung des Gleichgewichtsgases in 122,6 ccm:

$$\left.\begin{aligned} (N_2) &= 4498 \cdot 10^{-6} - 3333 \cdot 10^{-6} = 1165 \cdot 10^{-6} \\ (NO) &= 3333 \cdot 10^{-6} \\ (NO_2) + {}^1/_2\,(HNO_3) + {}^1/_2\,(HNO_2) &= 63{,}7 \cdot 10^{-6} \end{aligned}\right\} \text{Mol.}$$

Wie in Anm. 4, b, S. 219, ausgeführt, ist der Fehler im Stickstoffdioxyd klein. Er ist sicher kleiner als nach der unter A angeführten Arbeitsweise. Da im Gleichgewicht kleine NO_2-Partialdrucke bei niedrigen Konzentrationen von Salpetersäure vorkommen, werden Molmengen (HNO_3) klein sein und neben (NO_2) nicht besonders ins Gewicht fallen[11].

Man sieht, sowohl nach A als auch nach B lassen sich die im Gasraum befindlichen Mole (HNO_3) und (HNO_2) analytisch direkt nicht bestimmen.

Zusammenfassung.

Es werden vier Methoden zur Analyse einer Gasmischung N_2—NO—NO_2—N_2O_4—N_2O_3—HNO_2 besprochen und ihre Bedeutung für die Bestimmung der einzelnen Molekelarten kritisch auseinandergesetzt. Nach keiner der Methoden kann man den Gehalt an Salpetriger Säure und Salpetersäure neben den Oxyden des Stickstoffes auffinden. Aus diesem Grunde ist die Analyse der genannten Gasmischung nach den vier Methoden allgemein nicht genau durchführbar.

[11] Anders steht es mit (HNO_2); siehe oben Abschn. III.

Kinetik und Mechanismus der Diazotierung. IV*[1,2].

Von

H. Schmid[3] und A. Woppmann.

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule in Wien und dem Institute of Chemical Technology of the Farouk I University in Alexandria.

(Eingelangt am 20. Febr. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 28. Febr. 1952.)

H. Schmid und *G. Muhr*[1] fanden für die Diazotierung des Anilins in einem Bereiche größeren Schwefelsäureüberschusses (0,1 bis 0,2 Mol pro Liter) die Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{d\,(C_6H_5N_2^+)}{dt} = k\,\frac{[C_6H_5NH_3^+]\,[HNO_2]^2}{[H_3O^+]}. \qquad (1^4)$$

Weiters fanden *H. Schmid, G. Muhr* und *V. Schubert*[1], daß Chlorion und Bromion die Diazotierung des Anilins katalysieren und daß das Zeitgesetz dieser Katalysen durch die Gleichung

$$\frac{d\,(C_6H_5N_2^+)}{dt} = \varkappa\,[C_6H_5NH_3^+]\,[HNO_2]\,[Hlg^-] \qquad (2^5)$$

dargestellt wird.

Nach den Untersuchungen der Verfasser „tritt zum Unterschied von den höheren Säurekonzentrationen im niederen Wasserstoffionenbereiche das Geschwindigkeitsgesetz in keiner so einfachen Form in Erscheinung".

---

* Herrn Prof. Dr. *A. Skrabal* zum 75. Geburtstag gewidmet.

[1] Nachstehende Veröffentlichungen, die die Kinetik der Diazotierung zum Gegenstande haben, sind als I bis III zu betrachten: *H. Schmid* und *G. Muhr*, Über den Mechanismus der Diazotierung, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 421 (1937). — *H. Schmid*, Über katalytisch-polare Stoffe, Z. Elektrochem. **43**, 626 (1937). — *H. Schmid*, Kinetische Methode der Substitution, ein Verfahren zur Ermittlung besonders kurzlebiger Zwischenstoffe, Atti X Congr. int. Chim., Roma II, 484 (1938).

[2] Siehe Dissertation *A. Woppmann*, Techn. Hochschule Wien (1942).

[3] Derzeit Farouk I University, Alexandria.

[4] Rund geklammerte Symbole bedeuten analytische Konzentrationen, eckig geklammerte Symbole wirkliche Konzentrationen in Molen pro Liter.

[5] $[Hlg^-]$ ist $[Cl^-]$ bzw. $[Br^-]$.

„Vergleich der Geschwindigkeitskurven für Schwefelsäure und Salzsäure ergibt, daß unter einer Säurekonzentration 0,05 Mol pro Liter Vermehrung der Aniliniumionen eine Geschwindigkeitsänderung hervorruft, die weit hinter der Proportionalität zurückbleibt"[6]. „Die Ordnung der Reaktionspartner Anilinsalz und salpetrige Säure und die der H^+-Ionen stehen in funktioneller Beziehung zur H^+-Konzentration"[7].

E. D. Hughes, C. K. Ingold und *J. H. Ridd*[8] dürften die Diskussion von *H. Schmid* und *G. Muhr*[1, 6, 7] über die kinetischen Verhältnisse bei niederer Wasserstoffionkonzentration übersehen haben, da sie schreiben, „die Verfasser scheinen anzunehmen, daß ihre Geschwindigkeitsgleichung bei niederem Säuregehalt gelten würde, eine falsche Auffassung, die in manchen modernen Büchern aufscheint"[9].

Es ist sehr bemerkenswert, daß die Geschwindigkeitsgleichung (1) für die Diazotierung des Anilins die gleiche ist wie sie *Th. W. J. Taylor*[10] und *E. Abel, H. Schmid* und Mitarbeiter[11] für die Stickstoffentwicklung bei Einwirkung von salpetriger Säure auf aliphatische Amine und Ammoniumsalz gefunden haben.

H. Schmid und *R. Pfeifer* haben außerdem in Analogie zur Chlorion- und Bromionkatalyse der Diazotierung des Anilins die Chlorion- und Bromionkatalyse der Stickstoffentwicklung bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Ammoniumion und das gleiche Zeitgesetz wie bei den Halogenionkatalysen der Diazotierung gefunden[12].

---

[6] *H. Schmid*, Z. Elektrochem. **43**, 627 (1937).

[7] *H. Schmid*, Thermodynamik der Zwischenreaktionen, Z. Elektrochem. **42**, 580 (1936).

[8] *E. D. Hughes, C. K. Ingold* und *J. H. Ridd*, Nature (London) **166**, 642 (1950).

[9] In der Veröffentlichung von *H. Schmid* und *G. Muhr*, die das Wesentliche ihrer eigenen Forschungsergebnisse in gedrängter Form brachte, wurde eine ausführliche Mitteilung mit Besprechung der bisherigen Literatur über die kinetischen Arbeiten der aromatischen Diazotierung, die ausschließlich bei niederen Wasserstoffionkonzentrationen erfolgten, in Aussicht gestellt. Aus äußeren Gründen kamen die Verfasser nicht dazu; deshalb unterblieb die Auseinandersetzung mit den ihnen wohl bekannten unzureichenden Untersuchungen von *A. Hantzsch* und *M. Schümann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 1691 (1899), usw., die zu einer falschen Geschwindigkeitsgleichung führten. Siehe darüber *E. D. Hughes, C. K. Ingold* und *J. H. Ridd*, Nature (London) **166**, 642 (1950), und *E. Abel*, Mh. Chem. **82**, 189 (1951).

[10] *Th. W. J. Taylor*, J. chem. Soc. London **1928**, 1099; **1929**, 1897. — *Th. W. J. Taylor* und *L. S. Price*, ebenda **1929**, 2052.

[11] *E. Abel, H. Schmid* und *W. Sidon*, Z. Elektrochem. **39**, 863 (1933). — *E. Abel, H. Schmid* und *J. Schafranik*, Z. physik. Chem., Bodenstein-Festband 509 (1931).

[12] *H. Schmid* und *R. Pfeifer*, Atti X Congr. int. Chim., Roma II, 489 (1938). Es erübrigt sich daher der von *E. Abel*, Mh. Chem. **82**, 202 (1951), gemachte Vorschlag, zu untersuchen, ob Chlorionen auch die Ammoniumnitritzersetzung beschleunigen.

H. Schmid und *R. Pfeifer* untersuchten die Kinetik der Reaktion zwischen salpetriger Säure und Ammoniumion und salpetriger Säure und Glyciniumion in Salzsäure bis zu 8 Molen pro Liter[13]. Dabei spielt das Gleichgewicht zwischen salpetriger Säure, Salzsäure und Nitrosylchlorid eine besondere Rolle. Dieses Gleichgewicht wurde von *H. Schmid* und *A. Maschka*[14] bestimmt. Ebenso wurde das Gleichgewicht zwischen salpetriger Säure, Bromwasserstoffsäure und Nitrosylbromid von *H. Schmid* und *G. Ruess*[15] ermittelt.

Erst die kinetischen Forschungen von *H. Schmid* und Mitarbeitern über die Diazotierung des Anilins und über die Chlorion- und Bromionkatalyse der Diazotierung des Anilins und der Salpetrigsäure-Ammoniumion-Reaktion haben den Beweis erbracht, daß die Reaktionen der salpetrigen Säure mit den aliphatischen Aminen als Diazotierungsprozesse und der Ammoniumnitritzerfall als anorganischer Diazotierungsprozeß anzusehen sind. *H. Schmid* brachte in seiner Antrittsvorlesung im Jahre 1941 an der Technischen Hochschule in Wien diese Erkenntnis als Beispiel dafür, „daß die physikalische Chemie imstande ist, das Gemeinsame der anorganischen und organischen Chemie aufzuzeigen, daß sie daher eine Brücke zu den beiden Forschungsgebieten ist, die sich bis in die heutige Zeit so gut wie unabhängig voneinander entwickelten".

Um den genauen Zusammenhang zwischen der Wasserstoffionkonzentration und der Ordnung der Reaktionspartner bei der Diazotierung zu ermitteln, wurde in vorliegender Arbeit die Kinetik der Diazotierung des Anilins in der starken einbasischen Salpetersäure studiert. Diese Arbeit ist eine Fortsetzung der Untersuchung, die *H. Schmid* mit *St. Wetschka*[1, III] im Jahre 1937 begonnen hat.

Versuchsdurchführung.

Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgte in der gleichen Weise wie bei den früheren Untersuchungen. Der chemische Vorgang wurde in geeigneten Zeitabschnitten nach Reaktionsbeginn mittels phenolhaltiger Kalilauge unterbrochen und das entstandene p-Oxyazobenzol[16] mittels des Zeißschen Stufenphotometers (Filter S 43) quantitativ bestimmt. Da

---

[13] Siehe Dissertation *R. Pfeifer*, Techn. Hochschule Wien (1939). Über diese Versuche bei hoher Salzsäurekonzentration werden die Verfasser später berichten.

[14] *H. Schmid* und *A. Maschka*, Z. physik. Chem., Abt. B **49**, 171 (1941).

[15] $\frac{a_{HNO_2} \cdot a_{HBr}}{a_{NOBr} \cdot a_{H_2O}} = 19{,}6$ bei 25° C. Siehe Dissertation *G. Ruess*, Techn. Hochschule Wien (1942).

[16] Das zum Vergleich dienende p-Oxyazobenzol wurde nach *G. Oddo* und *E. Puxeddu*, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 2755 (1905), hergestellt.

p-Oxyazobenzol Indikatoreigenschaften besitzt, wird immer derselbe Gehalt an überschüssiger Lauge (0,01 Mol pro Liter) eingehalten.

Da die Reaktion verhältnismäßig rasch verläuft, werden sogenannte „Punkt"-Versuche angestellt; es wird nach bestimmter Zeit die gesamte Reaktionslösung mit der Stopplösung versetzt. Die Stoppung erfolgt in

Ergebnisse der Versuche[17].

Versuchsreihe I.

Analytische Anfangskonzentrationen: $(C_6H_5NH_2) = 1{,}00 \cdot 10^{-3}$.
$(NaNO_2) = 1{,}00 \cdot 10^{-3}$.

Analytische Anfangskonzentrationen		Wirkliche Anfangskonzentrationen			Anfangsgeschwindigk.
$(HNO_3) \cdot 10^3$	$(NaNO_3) \cdot 10^3$	$[H_3O^+] \cdot 10^3$	$[HNO_2]$[18]$\cdot 10^4$	$[NO_3^-]$[19]$\cdot 10^3$	$v_0 \cdot 10^6$
2[20]	100	0,56	4,4	102	13,0
3	99	1,35	6,55	102	22,0
7	95	5,12	8,8	102	34,1
12	90	10,07	9,3	102	27,2
22	80	20,0	9,65	102	20,0
32	70	30,0	9,77	102	17,6
42	60	40,0	9,82	102	14,0
52	50	50,0	9,86	102	10,0
102	—	100	10	102	6,5
204	—	200	10	204	3,6
2	—	0,44	5,6	2	13,1
3	—	1,22	7,8	3	21,7
7	197	5,15	8,5	204	34,4

[17] Alle Konzentrationen in Molen pro Liter. Alle Versuche, bei denen kein eigener Vermerk ist, bei 0° C.

[18] Die wirkliche Konzentration der salpetrigen Säure wurde mit Hilfe der Dissoziationskonstante der salpetrigen Säure bei 0° $K_s = 3{,}5 \cdot 10^{-4}$ nach *H. Schmid, R. Marchgraber* und *F. Dunkl*, Z. Elektrochem. **43**, 337 (1937), ermittelt. Die für die klassische Gleichgewichtskonstante

$$K_s' = \frac{[H_3O^+][NO_2^-]}{[HNO_2]} = \frac{3{,}5 \cdot 10^{-4}}{f_{H_3O^+} \cdot f_{NO_2^-}}$$

erforderlichen Aktivitätskoeffizienten werden aus der Beziehung der Aktivitätskoeffizienten zur ionalen Konzentration nach *Debye* und *Hückel* berechnet, die in vorliegendem Falle

$$\log f = -0{,}344 \sqrt{x}$$

ist. Die klassische Dissoziationskonstante der salpetrigen Säure bei 0° C errechnet sich für die ionale Konzentration 0,2 zu $7{,}15 \cdot 10^{-4}$. Da die Formel von *Debye* und *Hückel* nur für verdünnte Lösungen gilt, ist die errechnete Größe nur ein Näherungswert.

[19] Zur Aufrechterhaltung gleicher ionaler Konzentration.

[20] Die beiden Nullen in den Dezimalen sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

getrennten Versuchen nach 1, 2 und 3 Min., so daß die Anfangsgeschwindigkeit der Diazotierung in Abhängigkeit von den Anfangskonzentrationen ermittelt werden kann. Die Reaktion erfolgt in einem mit Gaszu- und -ableitungsröhren versehenen 500 ccm fassenden Glasgefäß unter reiner Stickstoffatmosphäre. Das Reaktionsgefäß wird mit 100 ccm salpetersaurer Anilinlösung mit oder ohne Natriumnitratzusatz zur Aufrechterhaltung gleicher ionaler Konzentration beschickt. Ein dreifüßiger Einsatzbecher mit dünnem Boden enthält 25 ccm der entsprechenden Natriumnitritlösung. Die Reaktionsauslösung erfolgt nach Zerstoßen des Becherbodens mittels

Versuchsreihe II.

Analytische Anfangskonzentrationen: $(C_6H_5NH_2) = 5{,}00 \cdot 10^{-3}$, $(NaNO_2) = 1{,}00 \cdot 10^{-3}$.

Analytische Anfangskonzentrationen		Wirkliche Anfangskonzentrationen			Anfangsgeschwindigk.
$(HNO_3) \cdot 10^3$	$(NaNO_3) \cdot 10^3$	$[H_3O^+] \cdot 10^3$	$[HNO_2] \cdot 10^4$	$[NO_3^-] \cdot 10^3$	$v_0 \cdot 10^6$
6	100	0,56	4,38	106	17
7	99	1,35	6,5	106	23
11	95	5,12	8,8	106	42
16	90	10,0	9,3	106	52
26	80	20,0	9,65	106	49
36	70	30,0	9,76	106	46
46	60	40,0	9,82	106	44
56	50	50,0	10,0	106	41
106	—	100,0	10,0	106	29
206	—	200,0	10,0	206	16
7	—	1,25	7,5	7	25

Versuchsreihe III.

Analytische Anfangskonzentrationen: $(C_6H_5NH_2) = 1{,}00 \cdot 10^{-3}$, $(NaNO_2) = 3{,}00 \cdot 10^{-3}$.

Analytische Anfangskonzentrationen		Wirkliche Anfangskonzentrationen			Anfangsgeschwindigk.
$(HNO_3) \cdot 10^3$	$(NaNO_3) \cdot 10^3$	$[H_3O^+] \cdot 10^3$	$[HNO_2] \cdot 10^4$	$[NO_3^-] \cdot 10^3$	$v_0 \cdot 10^5$
4	100	1,15	18,5	104	18,4
5	99	1,84	21,6	104	20,0
9	95	5,35	26,5	104	27,0
14	90	10,2	28,1	104	22,4
24	80	20	29,0	104	18,0
34	70	30	29,3	104	13,6
44	60	40	29,5	104	12,4
54	50	50	30	104	10,4
104	—	100	30	104	7,3
4	—	0,92	20,8	4	18,0
5	—	1,61	23,9	5	24,0

eines gasdicht eingeführten Glasrohres, das gleichzeitig als Stickstoffzuleitung zur Nitritlösung dient, und durch Schütteln des Reaktionsgefäßes. Die Stoppung geschieht durch Zertrümmerung einer Phiole, die mit alkalischer Natriumphenolatlösung gefüllt ist. Die Zertrümmerung erfolgt mit Hilfe eines gasdicht eingeführten Glasstabes, dessen glockenförmig aufgeweitetes Ende über die Phiole gestülpt ist. Die Temperatur der Reaktionslösung wird mittels eines Thermometers kontrolliert, das durch den Tubus mit dem Stickstoffableitungsrohr in die Flüssigkeit taucht. Es wurden *Merck*sche Präparate p. a. und aus Glasgefäßen doppelt destilliertes Wasser verwendet.

Versuchsreihe IV.

Analytische Anfangskonzentrationen: $(C_6H_5NH_2) = 5{,}00 \cdot 10^{-3}$, $(NaNO_2) = 3{,}00 \cdot 10^{-3}$.

Analytische Anfangskonzentrationen		Wirkliche Anfangskonzentrationen			Umsatz in der 1. Minute[21]
$(HNO_2) \cdot 10^3$	$(NaNO_2) \cdot 10^3$	$[H_3O^+] \cdot 10^3$	$[HNO_2] \cdot 10^4$	$[NO_2^-] \cdot 10^3$	$v_0 \cdot 10^5$
8	100	1,16	18,4	108	23
9	99	1,85	21,5	108	27
13	95	5,37	26,4	108	35
18	90	10,19	28,1	108	40
28	80	20,1	28,9	108	41
38	70	30	29,3	108	38
48	60	40	29,46	108	35
58	50	50	30	108	36
108	—	100	30	108	24
9	—	1,63	23,7	9	25

Versuchsreihe V.

Analytische Anfangskonzentrationen: $(C_6H_5NH_2) = 1{,}00 \cdot 10^{-3}$, $(NaNO_2) = 0{,}50 \cdot 10^{-3}$.

Analytische Anfangskonzentrationen	Wirkliche Anfangskonzentrationen			Anfangsgeschwindigk.
$(HNO_2) \cdot 10^3$	$[H_3O^+] \cdot 10^4$	$[HNO_2] \cdot 10^4$	$[NO_2^-] \cdot 10^3$	$v_0 \cdot 10^6$
2	6,71	3,29	2	5,9
2,5	11,2	3,8	2,5	6,4
3	15,9	4,1	3	6,5
7	55	4,65	7	7,4
12	105	4,8	12	6,7

[21] Es wurde der Umsatz in der 1. Min. angegeben, da die Ermittlung der Anfangsgeschwindigkeit durch Extrapolation auf die Zeit *O* wegen der Schnelligkeit der Reaktion zu unsicher ist.

Versuchsreihe VI.

Analytische Anfangskonzentrationen				Wirkliche Anfangskonzentrationen						Anfangsgeschw.
$(C_6H_5NH_2) \cdot 10^3$	$(HNO_3) \cdot 10^3$	$(NaNO_2) \cdot 10^3$	$(NaNO_3) \cdot 10^3$	$[C_6H_5NH_2]^{22} \cdot 10^4$	$[C_6H_5NH_3^+] \cdot 10^4$	$[HNO_2]^{22} \cdot 10^4$	$[NO_2^-] \cdot 10^3$	$[H_3O^+] \cdot 10^3$	$[NO_3^-] \cdot 10^3$	$v_0 \cdot 10^6$
0,5	1	101	0	2,63	2,37	7,63	100,5	5,37	—	22,8
0,5	2	102	0	1,7	3,3	16,7	100,5	11,8	—	92,0
1,5	2	102	0	6,4	8,6	11,4	101,5	8,04	—	47,4
0,5	1	51	50	2,1	2,9	7,11	50,5	8,1	51	20,9
0,5	2	52	50	1,2	3,8	16,2	50,5	18,5	52	102
1,5	2	52	50	5,2	9,8	10,2	51,5	11,4	52	42,7

Versuchsreihe VII.

Analytische Anfangskonzentrationen			Anfangsgeschwindigkeit	Temperaturkoeffizient pro 10° C
$(C_6H_5NH_2) \cdot 10^3$	$(NaNO_2) \cdot 10^3$	$(HNO_3) \cdot 10^3$	$v_0 \cdot 10^6$	
1,00	1,00	102	bei 0° C 6,5 bei 5,2° C 8,8	1,8
5,00	1,00	106	bei 0° C 28,8 bei 5,05° C 40	1,9
1,00	3,00	104	bei 0° C 73 bei 5,68° C 100	1,8

[22] Zur Berechnung der wirklichen Konzentration der Reaktionspartner ist die Gleichgewichtskonstante K der Reaktion

$$C_6H_5NH_3^+ + NO_2^- = C_6H_5NH_2 + HNO_2 \qquad K = \frac{K_A}{K_s}$$

erforderlich. K_s ist die Dissoziationskonstante der salpetrigen Säure bei 0° C; siehe Anm. 18. K_A ist die Dissoziationskonstante des Aniliniumions bei 0° C. Dieselbe kann infolge Extrapolation von Werten bei Zimmertemperatur und höheren Temperaturen nur annähernd angegeben werden. Es wird der Wert $6 \cdot 10^{-6}$ den vorliegenden Berechnungen zugrunde gelegt [siehe *Denham*, J. chem. Soc. London **93**, 50 (1908). Weitere Literatur: *Landolt-Börnstein-Roth-Scheel*, Physikalisch-chemische Tabellen. Berlin: Springer-Verlag. 1923 bis 1936]. K ist also bei 0° C annähernd $1{,}72 \cdot 10^{-2}$. Die für die Berechnung der klassischen Gleichgewichtskonstante

$$K' = \frac{[C_6H_5NH_2]\,[HNO_2]}{[C_6H_5NH_3^+]\,[NO_2^-]} = f^2 K$$

erforderlichen Aktivitätskoeffizienten f werden nach der Formel von *Debye* und *Hückel* berechnet (siehe Anm. 18).

Ermittlung der Ordnung des Aniliniumions in Abhängigkeit von der Wasserstoffionkonzentration.

Es werden Geschwindigkeitsmessungen bei gleicher Salpetrigsäurekonzentration, Wasserstoffionkonzentration und ionaler Konzentration und wechselndem Gehalt an Aniliniumion der Versuchsreihen I und II bzw. III und IV miteinander verglichen.

Die Ordnung x ist durch die Gleichung gegeben:

$$x = \frac{\log \frac{v_2}{v_1}}{\log \frac{[C_6H_5NH_3^+]_2}{[C_6H_5NH_3^+]_1}}$$

v_1 und v_2 sind die Geschwindigkeiten der Versuchsreihe 1 und 2.

Versuchsreihe I und II.

$[H_3O^+] \cdot 10^3$	Ordnung von $C_6H_5NH_3^+$
1,35	0,03
5,12	0,13
10	0,40
20	0,56
30	0,60
40	0,71
50	0,88
100	0,93

Versuchsreihe III und IV.

$[H_3O^+] \cdot 10^3$	Ordnung von $C_6H_5NH_3^+$
1,15	0,14
1,84	0,19
5,35	0,16
10,2	0,36
20	0,51
30	0,64
40	0,65
50	0,77
100	0,74

Ermittlung der Ordnung der salpetrigen Säure in Abhängigkeit von der Wasserstoffionkonzentration.

Es werden Geschwindigkeitsmessungen bei gleichem Gehalt an Aniliniumion, an Wasserstoffion und gleicher ionaler Konzentration und wechselnder Salpetrigsäurekonzentration der Versuchsreihen I und III bzw. II und IV miteinander verglichen. Die Ordnung der salpetrigen Säure wird in analoger Weise wie die des Aniliniumion berechnet.

Versuchsreihe I und III.

$[H_3O^+] \cdot 10^3$	Ordnung von HNO_2
5,2	1,88
10,1	1,9
20	2,0
30	1,9
40	2,0
50	2,1
100	2,2

Versuchsreihe II und IV.

$[H_3O^+] \cdot 10^3$	Ordnung von HNO_2
5,2	1,9
10,2	1,9
20,1	1,9
30	1,9
40	1,9
50	2,0
100	1,9

Ermittlung der Ordnung des Wasserstoffions in Abhängigkeit von der Wasserstoffionkonzentration.

Es werden Geschwindigkeitsmessungen bei gleicher Salpetrigsäurekonzentration und gleicher Aniliniumionkonzentration und wechselndem Gehalt an Wasserstoffionen der Versuchsreihe I bzw. II miteinander verglichen. Die Ordnung der Wasserstoffionen wird in der gleichen Weise wie die der anderen Reaktionspartner berechnet.

Versuchsreihe I.			*Versuchsreihe II.*		
$[H_3O^+] \cdot 10^3$		Ordnung von H_3O^+	$[H_3O^+] \cdot 10^3$		Ordnung von H_3O^+
0,01	0,02	— 0,44	0,01	0,03	— 0,11
0,02	0,04	— 0,52	0,03	0,05	— 0,22
0,05	0,10	— 0,62	0,05	0,10	— 0,50
0,10	0,20[23]	— 0,85	0,10	0,20	— 0,85

Die vorliegenden Tabellen über die Ordnung der Reaktionskomponenten in Abhängigkeit von der Wasserstoffionkonzentration zeigen folgenden Zusammenhang:

Die Ordnung des Aniliniumions nähert sich mit abnehmender Konzentration der Wasserstoffionen der Null, mit zunehmender Konzentration der Wasserstoffionen der Eins. Die Ordnung der salpetrigen Säure ist im ganzen untersuchten Konzentrationsbereiche der Wasserstoffionen zwei. Die Ordnung der Wasserstoffionen nähert sich mit abnehmender Konzentration der Wasserstoffionen der Null, mit zunehmender Konzentration — 1. Die Versuchsresultate führen also zu folgender Beziehung der Reaktionsgeschwindigkeit zu den Reaktionskomponenten:

$$\frac{d\,(C_6H_5N_2^+)}{dt} = \frac{k_1\,[HNO_2]^2\,[C_6H_5NH_3^+]}{k_2\,[H_3O^+] + [C_6H_5NH_3^+]}. \qquad (3)$$

Bei hoher Konzentration der Hydroxoniumionen (Wasserstoffionen) ist unter den vorliegenden Bedingungen

$$[C_6H_5NH_3^+] < k_2\,[H_3O^+]$$

und das Zeitgesetz wird

$$\frac{d\,(C_6H_5N_2^+)}{dt} = \frac{k_1\,[HNO_2]^2\,[C_6H_5NH_3^+]}{k_2\,[H_3O^+]} = \\ = k\,\frac{[HNO_2]^2\,[C_6H_5NH_3^+]}{[H_3O^+]}$$

das Zeitgesetz, wie es *H. Schmid* und *G. Muhr*[1] für Schwefelsäure im Bereiche der Konzentration (0,1 bis 0,2 Mol pro Liter) gefunden haben.

[23] Hier andere ionale Konzentration; die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der ionalen Konzentration in diesem Konzentrationsbereiche ist aber unbedeutend.

Bei niederer Konzentration der Hydroxoniumionen ist hingegen

$$k_2 [H_3O^+] < [C_6H_5NH_3^+]$$

und das Geschwindigkeitsgesetz wird

$$\frac{d(C_6H_5N_2^+)}{dt} = k_1 [HNO_2]^2,$$

wie es *E. D. Hughes, C. K. Ingold* und *J. H. Ridd*[8] für die Diazotierung von Aminperchloraten in Phthalatpufferlösungen gefunden haben. Die Diazotierung des Anilins gehört also zu den Reaktionen mit „Zeitgesetzwechsel", so wie die Halogenbleichlaugenreaktion, für die *A. Skrabal*[24] in seinen klassischen Abhandlungen das allgemeine Zeitgesetz aufgestellt hat.

Versuchsreihe I.

$v_0 \cdot 10^6$ gefunden	$v_0 \cdot 10^6$ berechnet für				
	$k_1 = 50$ $k_2 = 0{,}05$	$k_1 = 55$ $k_2 = 0{,}05$	$k_1 = 50$ $k_2 = 0{,}06$	$k_1 = 55$ $k_2 = 0{,}06$	$k_1 = 60$ $k_2 = 0{,}06$
13,0	9	10	9	10	11
22,0	20	22	20	22	24
34,1	38	41	38	41	45
27,2	29	32	27	30	32
20,0	23	26	21	23	25
17,6	19	21	17	19	21
14,0	16	18	14	16	17
10,0	14	15	12	13	15
6,5	8	9	7	8	8,6
3,6	4,7	5	3,9	4	4,6

Versuchsreihe II.

$v_0 \cdot 10^6$ gefunden	$v_0 \cdot 10^6$ berechnet für					
	$k_1 = 50$ $k_2 = 0{,}05$	$k_1 = 55$ $k_2 = 0{,}05$	$k_1 = 50$ $k_2 = 0{,}06$	$k_1 = 55$ $k_2 = 0{,}06$	$k_1 = 60$ $k_2 = 0{,}06$	$k_1 = 60$ $k_2 = 0{,}07$
17	10	11	9	10	11	11
23	21	23	21	23	25	25
42	37	40	37	40	44	43
52	39	43	39	42	47	46
49	39	43	38	41	45	44
46	37	40	35	39	42	40
44	35	38	33	36	39	37
41	33	37	31	34	38	35
29	25	28	23	25	27	25
16	17	18	15	16	17,6	16

[24] *A. Skrabal*, Mh. Chem. 72, 200 (1938); 72, 223 (1939); Z. Elektrochem. 40, 232 (1934).

Nebenstehende Tabellen geben einen Vergleich der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit mit Werten, die für verschiedene Beträge der beiden Konstanten errechnet wurden.

Versuchsreihe III.

$v_0 \cdot 10^5$ gefunden	$v_0 \cdot 10^5$ berechnet für				
	$k_1 = 50$ $k_2 = 0{,}05$	$k_1 = 55$ $k_2 = 0{,}05$	$k_1 = 50$ $k_2 = 0{,}06$	$k_1 = 55$ $k_2 = 0{,}06$	$k_1 = 60$ $k_2 = 0{,}06$
18,4	17	19	17	19	20
20,0	23	25	21	23	26
27,0	27	30	27	29	32
22,4	26	29	24	27	29
18,0	21	23	19	21	23
13,6	17	19	15	17	18
12,4	15	16	13	14	15
10,4	13	14	11	12	14
7,3	7,5	8	6,4	7	8

Versuchsreihe IV.

$v_0 \cdot 10^{5\ 21}$ gefunden	$v_0 \cdot 10^5$ berechnet für				
	$k_1 = 50$ $k_2 = 0{,}05$	$k_1 = 55$ $k_2 = 0{,}05$	$k_1 = 50$ $k_2 = 0{,}06$	$k_1 = 55$ $k_2 = 0{,}06$	$k_1 = 60$ $k_2 = 0{,}06$
23	17	18	17	18	20
27	23	25	23	25	27
35	33	37	33	36	39
40	36	39	35	39	42
41	35	38	34	37	40
38	33	36	32	35	38
35	32	35	29	32	35
36	30	33	28	31	34
24	23	25	20	23	25

Versuchsreihe V.

$v_0 \cdot 10^6$ gefunden	$v_0 \cdot 10^6$ berechnet für		
	$k_1 = 50$ $k_2 = 0{,}06$	$k_1 = 55$ $k_2 = 0{,}06$	$k_1 = 60$ $k_2 = 0{,}06$
5,9	5,2	5,7	6,2
6,4	6,8	7,4	8,1
6,5	7,6	8,3	9,1
7,4	8,1	8,9	9,7
6,7	7,0	7,7	8,4

Die Übereinstimmung der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten mit den errechneten ist bei den Versuchsreihen I, III, V für $k_1 = 50$, $k_2 = 0{,}06$ am besten, bei den Versuchsreihen II und IV für $k_1 = 60$, $k_2 = 0{,}06$. Alle Versuche lassen sich also annähernd mit den Konstanten $k_1 = 55$, $k_2 = 0{,}06$ darstellen.

Die Verfasser haben auch Versuche mit überschüssigem Nitrit durchgeführt (Versuchsreihe VI). Unter Anwendung des Grenzgeschwindigkeitsgesetzes für niedere Konzentrationen der Wasserstoffionen

$$\frac{d\,(C_6H_5N_2^+)}{dt} = k_1\,[HNO_2]^2$$

ergeben sich folgende Werte für k_1:

$v_0 \cdot 10^6$	22,8	92,0	47,4	20,9	102	42,7
k_1	39	33	37	41	39	41

Sie sind in derselben Größenordnung wie die k_1-Werte, die sich aus den vorhergehenden Tabellen ergeben. Die Abweichung dieser Werte dürfte wohl auf die Ungenauigkeit der Dissoziationskonstante des Aniliniumions bei 0° C und auf die Anwendung der *Debye-Hückel*-Formel auf höhere ionale Konzentrationen zurückzuführen sein.

Reaktionsmechanismus.

Die Geschwindigkeitsgleichung für die Diazotierung des Anilins bei höherer Konzentration an Wasserstoffionen in der Form:

$$\frac{d\,(C_6H_5N_2^+)}{dt} = k\,\frac{[C_6H_5NH_3^+]\,[HNO_2]^2}{[H_3O^+]} \tag{1}$$

ist das Resultat unvoreingenommener experimenteller Forschung. Die Umwandlung dieser Geschwindigkeitsgleichung in andere Formen schließt die Auffassung über den Reaktionsmechanismus in sich.

$$\frac{d\,(C_6H_5N_2^+)}{dt} = k\,\frac{[C_6H_5NH_3^+]\,[HNO_2]^2}{[H_3O^+]} \tag{1}$$

$$= \varkappa_1\,[C_6H_5NH_3^+]\,[NO_2^-]\,[HNO_2], \tag{1a}$$

$$= \varkappa_2\,[C_6H_5NH_3NO_2]\,[HNO_2], \tag{1b}$$

$$= \varkappa_3\,[C_6H_5NH_2]\,[HNO_2]^2, \tag{1c}$$

$$= \varkappa_4\,[C_6H_5NH_2]\,[N_2O_3]. \tag{1d}$$

Alle in die erste Geschwindigkeitsgleichung eingeführten Molekel- und Ionengattungen NO_2^-, $C_6H_5NH_3NO_2$, $C_6H_5NH_2$, N_2O_3 stehen unter diesen Bedingungen miteinander im Gleichgewicht; es kann daher aus

dieser Geschwindigkeitsgleichung nicht geschlossen werden, welche Molekelgattung für den zeitlichen Ablauf der Diazotierung von Bedeutung ist.

Die Formen der Geschwindigkeitsgleichung (1a) und (1b) sind der Ausdruck für den Reaktionsmechanismus, den *Taylor*[10] für die Reaktionen der salpetrigen Säure mit aliphatischen Aminen angenommen hat: Die zeitbestimmende Reaktion ist der Umsatz von unionisiertem Aminnitrit ($AHNO_2$), das mit seinen Ionen AH^+ und NO_2^- im Gleichgewichte steht, mit salpetriger Säure. Diesen Mechanismus hat auch *H. Schmid*[1] in den vorhergehenden Veröffentlichungen für die Diazotierung des Anilins angenommen.

Um die Versuchsresultate bei niederen Wasserstoffionkonzentrationen, die von denen bei höheren Wasserstoffionkonzentrationen völlig abweichen, mit dem Reaktionsmechanismus von *Taylor* in Einklang zu bringen, machte er die Annahme, daß Anilinnitrit bei niederem Säuregehalt weitgehend unionisiert vorliegt. Die Durchrechnung der kinetischen Versuchsresultate unter dieser Voraussetzung ergab, daß auch die Versuche bei niederen Konzentrationen des Wasserstoffions mit dem Reaktionsmechanismus von *Taylor* in Einklang gebracht werden können. Von einer Veröffentlichung dieser Durchrechnung[25] nahm *H. Schmid* jedoch Abstand, weil ihm die Berechnung der Dissoziationskonstante einer hypothetischen Zwischensubstanz aus kinetischen Daten allein zu schwach fundiert erscheint[26]. Er schreibt daher in seiner Abhandlung „Kinetische Methode der Substitution“[1]: „Diese Annahme stützt sich nur auf die Geschwindigkeitsgleichung, die — wie eingangs erwähnt wurde — keineswegs eindeutig ist[27]. Gegenwärtig untersucht der Verfasser, inwieweit die Hydrolyse der Anilinsalze für die Kinetik der Diazotierung bedeutungsvoll ist.“

Versuche von *H. Schmid*, *R. Marchgraber* und *Mühlfellner*, mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen in strömenden Reaktionssystemen[28] die Existenz undissoziierten Anilinnitrits nachzuweisen, fielen negativ aus. So zeigen die von *H. Schmid* ausgearbeiteten Untersuchungsmethoden kurzlebiger Zwischenprodukte[29], daß der Mechanismus der Diazotierung nach *Taylor* nicht zu Recht besteht.

---

[25] Siehe z. B. Dissertation *A. Woppmann*, Techn. Hochschule Wien (1942).

[26] Die von *E. Abel* (Anm. 9) veröffentlichten Berechnungen über die Versuchsergebnisse von *H. Schmid* und *G. Muhr* stehen mit unseren seinerzeitigen Berechnungen in Übereinstimmung.

[27] Siehe auch *H. Schmid*, Z. Elektrochem. **40**, 274 (1934).

[28] *H. Schmid*, Z. Elektrochem. **42**, 579 (1936). — *H. Schmid*, *R. Marchgraber* und *F. Dunkl*, ebenda **43**, 337 (1937).

[29] *H. Schmid*, Z. physik. Chem., Abt. A **148**, 321 (1930); Z. Elektrochem. **36**, 769 (1930). — *H. Schmid* und *E. Gastinger*, ebenda **39**, 573 (1933) und

Die Geschwindigkeitsgleichung (1d)[30]

$$\frac{d[C_6H_5N_2^+]}{dt} = \varkappa_4 [C_6H_5NH_2] [N_2O_3]$$

bringt zum Ausdruck, daß die zeitbestimmende Reaktion der Umsatz zwischen freiem Anilin und Stickstofftrioxyd ist, eine Reaktion, die bereits *E. Bamberger*[31] als Diazotierungsweg angab.

$$RNH_2 \xrightarrow{N_2O_3} RNHNO \rightarrow RN_2OH.$$

Die Umformung der Geschwindigkeitsgleichung (1) in (1d), also die Interpretation, daß die zeitbestimmende Reaktion der Diazotierung der Umsatz zwischen freiem Amin und Stickstofftrioxyd ist, geht auf *L. P. Hammett*[32] zurück.

E. D. Hughes, C. K. Ingold und *J. H. Ridd*[8] sehen in dem „unteren" Grenzgesetz der Diazotierung, also dem Geschwindigkeitsgesetze bei niederer Konzentration der Wasserstoffionen,

$$\frac{d(C_6H_5N_2^+)}{dt} = k_1 [HNO_2]^2,$$

das sie für Aminperchlorate in Pufferlösungen fanden, die Gleichung der Geschwindigkeit, mit der salpetrige Säure zu Stickstofftrioxyd reagiert. Bei niederen Wasserstoffionenkonzentrationen ist der Gehalt an freiem Anilin so groß, daß die Reaktion zwischen Stickstofftrioxyd und Anilin im Vergleich zur Bildungsgeschwindigkeit des Stickstofftrioxyds sehr rasch verläuft, die zeitbestimmende Reaktion also die Bildung des Stickstofftrioxyds aus salpetriger Säure ist. Bei höheren Wasserstoffionenkonzentrationen ist hingegen der Gehalt an freiem Anilin und damit die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen freiem Anilin und Stickstofftrioxyd so klein, daß sich salpetrige Säure mit Stickstofftrioxyd ins Gleichgewicht setzen kann und die zeitbestimmende Reaktion der Umsatz zwischen Stickstofftrioxyd und freiem Anilin wird. So werden beide Grenzzeitgesetze auf die Wirkung von Stickstofftrioxyd als Nitrosierungsagens zurückgeführt.

Nachfolgender Reaktionsmechanismus, den wir im Sinne *Bambergers* vorschlagen, steht mit den vorliegenden kinetischen Messungen und den sonstigen chemischen und physikalisch-chemischen Erfahrungen im Einklange:

Anm. 28. — Siehe auch *H. Schmid*, Handbuch der Katalyse, herausgegeben von *G. M. Schwab*, Bd. II, S. 1 f. Wien: Springer-Verlag. 1940.

[30] Die Auslegung der Geschwindigkeitsgleichung in der Form 1c von *J. Kenner*, J. chem. Soc. London **1934**, 838; Chem. and Ind. **60**, 443, 899 (1941), wurde durch *A. T. Austin*, Thesis, Univ. London (1950), widerlegt.

[31] *E. Bamberger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 1948 (1894).

[32] *L. P. Hammett*, Physical Organic Chemistry. New York-London: McCraw-Hill Book Company. 1940.

$$2\,HNO_2 \underset{k_1'}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} N_2O_3 + H_2O \qquad (a)$$

$$C_6H_5NH_3^+ + H_2O \overset{33}{\rightleftarrows} C_6H_5NH_2 + H_3O^+ \qquad (b)$$

$$C_6H_5NH_2 + N_2O_3 \xrightarrow{k} C_6H_5NHNO + HNO_2 \qquad (c)$$

$$C_6H_5NHNO \longrightarrow C_6H_5N_2OH \qquad (d)$$

$$C_6H_5N_2OH \longrightarrow C_6H_5N_2^+ + OH^- \qquad (e)$$

$$H_3O^+ + OH^- \rightleftarrows 2\,H_2O \qquad (f)$$

$$C_6H_5NH_3^+ + HNO_2 = C_6H_5N_2^+ + 2\,H_2O$$

Im stationären Zustande[34] ist:

$$k_1\,[HNO_2]^2 = k_1'\,[N_2O_3] + k\,[C_6H_5NH_2]\,[N_2O_3]$$

$$[N_2O_3] = \frac{k_1\,[HNO_2]^2}{k_1' + k\,[C_6H_5NH_2]}$$

$$K = \frac{[C_6H_5NH_2]\,[H_3O^+]}{[C_6H_5NH_3^+]}$$

$$\frac{d\,(C_6H_5N_2^+)}{dt} = k\,[C_6H_5NH_2]\,[N_2O_3]$$

$$\frac{d\,(C_6H_5N_2^+)}{dt} = \frac{k_1\,[HNO_2]^2\,[C_6H_5NH_3^+]}{k_2\,[H_3O^+] + [C_6H_5NH_3^+]} \text{ für } k_2 = \frac{k_1'}{k\,K}.$$

Dieses Reaktionsschema führt also zu unserem allgemeinen Zeitgesetze der Diazotierung[35].

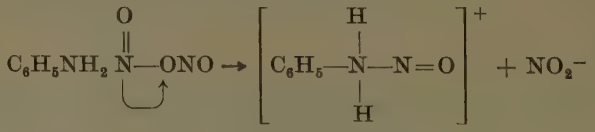
Nach der kinetischen Methode der Substitution von *H. Schmid*[36, 1]

---

[33] Zeichen für „laufende Gleichgewichte" (Gleichgewichte von Zwischenreaktionen), *A. Skrabal*, Z. Elektrochem. **40**, 235 (1934).

[34] Siehe *A. Skrabal*, Mh. Chem. **64**, 289 (1934); **65**, 275 (1935); **66**, 129 (1935).

[35] *M. J. S. Dewar* stellt in seinem Buche „The Electronic Theory of Organic Chemistry", Oxford: Clarendon Press, 1949, auf Grund der kinetischen Ergebnisse von *H. Schmid* und *G. Muhr* folgende Elektronenformeln für den Umsatz von Anilin mit Stickstofftrioxyd auf:



$$[C_6H_5NH_2NO]^+ \rightarrow C_6H_5N_2^+ + H_2O.$$

Diese Teilreaktionen treten mit dem Umsatze von Nitrition mit Hydroxoniumion zu salpetriger Säure an Stelle der Teilvorgänge *c* bis *f* in unserem Reaktionsschema. Die Formulierung von *M. J. S. Dewar* führt selbstverständlich gleichfalls zu unserem allgemeinen Zeitgesetze der Diazotierung.

ergibt sich der Reaktionsmechanismus des Umsatzes von salpetriger Säure mit Ammoniumion bzw. aliphatischen Aminen durch Substitution der Phenylgruppe durch das Wasserstoffatom bzw. die betreffende aliphatische Atomgruppe im Reaktionsschema der Diazotierung des Aniliniumions. Ist R eine aromatische, aliphatische Atomgruppe oder Wasserstoffatom, so lautet das allgemeine Schema der Diazotierung entsprechend dem Reaktionsmechanismus auf Seite 360

$$2\,HNO_2 \rightleftharpoons N_2O_3 + H_2O$$

$$RNH_3^+ + H_2O \rightleftharpoons RNH_2 + H_3O^+$$

$$RNH_2 + N_2O_3 \longrightarrow RNHNO + HNO_2$$

$$RNHNO \longrightarrow RN_2OH$$

$$RN_2OH \longrightarrow RN_2^+ + OH^-$$

$$H_3O^+ + OH^- \rightleftharpoons 2\,H_2O$$

$$RNH_3^+ + HNO_2 = RN_2^+ + 2\,H_2O$$

Ist das Diazoniumion unbeständig, wie beispielsweise für R = H . . . HN_2^+ (das Kation des Imidnitroxyls), so folgen noch die Umsätze

$$HN_2^+ + H_2O \longrightarrow N_2 + H_3O^+$$

$$H_3O^+ + NO_2^- \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$$

und die Bruttoreaktion wird:

$$NH_4^+ + NO_2^- = N_2 + 2\,H_2O$$[37].

Die Geschwindigkeitsgleichungen der Chlorion- und Bromionkatalyse der Diazotierung nach *H. Schmid* und Mitarbeitern lassen sich nach *Hughes, Ingold, Ridd*[8] und *A. T. Austin*[38] in Analogie zur Nitrosierung der Amine durch Stickstofftrioxyd als Ergebnis der Nitrosierung der

---

[36] Das Verfahren macht sich die Tatsache zunutze, daß Zwischensubstanzen, die wegen ihrer großen Kurzlebigkeit einer direkten Untersuchung unzugänglich sind, durch Einführung bestimmter Atomgruppen weitgehend stabilisiert werden. Substitution in Zwischensubstanzen erfolgt in der Weise, daß die Reaktion mit substituierten Ausgangsstoffen durchgeführt wird. Aus dem Zeitgesetz der Reaktion mit substituierten Ausgangsstoffen wird auf üblichem Wege der Mechanismus der Bildung des stabilisierten Zwischenprodukts abgeleitet und aus der Analogie mit dem Geschwindigkeitsgesetz der Reaktion mit unsubstituierten Ausgangsstoffen auf Zusammensetzung und Bildungsweise der besonders kurzlebigen Zwischensubstanz geschlossen.

[37] Dieser Reaktionsmechanismus, der sich auf Grund unserer vorliegenden kinetischen Ergebnisse folgerichtig ergibt, weicht gänzlich von dem *E. Abels* ab, in dessen Reaktionsschema Stickstofftrioxyd keine Rolle spielt. *E. Abel*, Mh. Chem. **81**, 539 (1950).

[38] *A. T. Austin*, Thesis, Univ. London (1950).

Amine durch Nitrosylchlorid, bzw. Nitrosylbromid erklären. Die Geschwindigkeitsgleichung für die Halogenionkatalyse der Diazotierung

$$\frac{d\,(RN_2^+)}{dt} = \varkappa\,[RNH_3^+]\,[HNO_2]\,[Hlg^-]^{39}$$

kann in die Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{d\,(RN_2^+)}{dt} = \varkappa'\,\frac{[RNH_3^+]\,[HNO_2]\,[Hlg^-]\,[H_3O^+]}{[H_3O^+]}$$

$$= \varkappa'\,[RNH_2]\,[NOHlg]^{40}$$

umgewandelt werden.

Das entsprechende Reaktionsschema ist:

$$HNO_2 + H_3O^+ + Hlg^- \rightleftarrows NO\,Hlg + 2\,H_2O$$

$$K_1 = \frac{[NOHlg]}{[HNO_2]\,[H_3O^+]\,[Hlg^-]}$$

$$RNH_3^+ + H_2O \rightleftarrows RNH_2 + H_3O^+ \qquad K_2 = \frac{[RNH_2]\,[H_3O^+]}{[RNH_3^+]}$$

$$RNH_2 + NO\,Hlg + H_2O \xrightarrow{\varkappa'} RNHNO + H_3O^+ + Hlg^{-41}$$

$$RNHNO \longrightarrow RN_2OH$$

$$RN_2OH \longrightarrow RN_2^+ + OH^-$$

$$OH^- + H_3O^+ \rightleftarrows 2\,H_2O$$

$$RNH_3^+ + HNO_2 = RN_2^+ + 2\,H_2O$$

Im stationären Zustande ist

$$\varkappa'\,[RNH_2]\,[NO\,Hlg] = \frac{d\,(RN_2^+)}{dt}$$

$$\frac{d\,(RN_2^+)}{dt} = \varkappa'\,K_1\,K_2\,[RNH_3^+]\,[HNO_2]\,[Hlg^-]$$

$$= \varkappa\,[RNH_3^+]\,[HNO_2]\,[Hlg^-].$$

Ist das Diazoniumion unbeständig wie das Kation des Imidnitroxyls HN_2^+, so schließt sich an die obigen Teilreaktionen noch

---

[39] R bedeutet eine aromatische, aliphatische Atomgruppe oder Wasserstoffatom, $[Hlg^-]$ $[Cl^-]$, bzw. $[Br^-]$.

[40] Das Gleichgewicht zwischen salpetriger Säure, Salzsäure und Nitrosylchlorid wurde von *H. Schmid* und *A. Maschka*[14], das zwischen salpetriger Säure, Bromwasserstoffsäure und Nitrosylbromid von *H. Schmid* und *G. Ruess*[15] bestimmt.

[41] NO^+ tritt in das Amin ein, während gleichzeitig ein Proton vom Amin an Wasser abgegeben wird.

$$HN_2^+ + H_2O \rightarrow N_2 + H_3O^+$$

an und die Geschwindigkeitsgleichung wird:

$$\frac{d(N_2)}{dt} = \varkappa [NH_4^+] [HNO_2] [Hlg^-].$$

Das Zeitgesetz der Diazotierung von Anilin in salzsaurer Lösung umfaßt sowohl den Geschwindigkeitsterm (3) als auch den Geschwindigkeitsterm (2):

$$\frac{d(C_6H_5N_2^+)}{dt} = \frac{k_1 [HNO_2]^2 [C_6H_5NH_3^+]}{k_2 [H_3O^+] + [C_6H_5NH_3^+]} + \varkappa [C_6H_5NH_3^+] [HNO_2] [Cl^-]$$

$$= [C_6H_5NH_3^+] [HNO_2] \left(\frac{k_1 [HNO_2]}{k_2 [H_3O^+] + [C_6H_5NH_3^+]} + \varkappa [Cl^-] \right).$$

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Kinetik der Diazotierung des Anilins in salpetersaurer Lösung bis zu einer Salpetersäurekonzentration 0,2 Mol pro Liter bei 0° C untersucht.

2. Die Ordnung der salpetrigen Säure ist 2, die Ordnung des Aniliniumions steigt mit zunehmender Säurekonzentration von 0 auf 1, die Ordnung des Wasserstoffions (Hydroxoniumions) fällt mit steigender Säurekonzentration von 0 auf — 1.

3. Das „obere" Grenzgesetz der Geschwindigkeitsgleichung (bei höherer Säurekonzentration) ist dasselbe, das *H. Schmid* und *G. Muhr* bei der Diazotierung von Anilin in größerer Schwefelsäurekonzentration (0,1 bis 0,2 Mol pro Liter) gefunden haben.

$$\frac{d(C_6H_5N_2^+)}{dt} = k \frac{[C_6H_5NH_3^+] [HNO_2]^2}{[H_3O^+]}.$$

Das „untere" Grenzgesetz ist das gleiche, das *E. D. Hughes, C. K. Ingold* und *J. H. Ridd* für Aminperchlorate in Pufferlösungen gefunden haben:

$$\frac{d(C_6H_5N_2^+)}{dt} = k_1 [HNO_2]^2.$$

4. Das allgemeine Zeitgesetz im gesamten Säurebereich ist durch nachfolgende Formel gegeben:

$$\frac{d(C_6H_5N_2^+)}{dt} = \frac{k_1 [HNO_2]^2 [C_6H_5NH_3^+]}{k_2 [H_3O^+] + [C_6H_5NH_3^+]}$$

für 0° C $k_1 = 55$,

$k_2 = 0{,}06$.

Der Temperaturkoeffizient für $k = \frac{k_1}{k_2}$ ist pro 10° C 1,8.

5. Die allgemeine Geschwindigkeitsgleichung führt zu einem Reaktionsmechanismus, der über die Nitrosierung des freien Anilins durch Stickstofftrioxyd führt.

6. Der Reaktionsmechanismus der Chlorion- und Bromionkatalyse der Diazotierung von *H. Schmid* und Mitarbeitern wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit erneut diskutiert.

7. Die aufgestellten Reaktionsschemen für die aromatische Diazotierung werden auf die Reaktionen der salpetrigen Säure mit aliphatischen Aminen und mit Ammonsalzen übertragen.

8. Das allgemeine Zeitgesetz für die Diazotierung des Anilins in salzsaurer Lösung wird aufgestellt.

Sinterkörper aus Eisen*.

Von

G. F. Hüttig und A. Vidmajer.

Aus den Instituten für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz und den Laboratorien des Metallwerkes Plansee, Reutte/Tirol.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 18. Febr. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 28. Febr. 1952.)

1. Fragestellung.

Das die klassische Chemie beherrschende Stoffgesetz besagt, daß ein kompakter, aus einer einzigen Atom- oder Molekülart aufgebauter Stoff unter gegebenen äußeren Verhältnissen eine von der Natur festgelegte Kombination von Eigenschaften darstellt, so daß bei genauer zahlenmäßiger Kenntnis *einer* einzigen Eigenschaft *alle* anderen Eigenschaften damit festgelegt sind. Anders bei den Sinterkörpern. Auch bei chemisch identischen Gebilden mit dem gleichen Raumerfüllungsgrad können die einzelnen Eigenschaften je nach der Charakteristik der Teilchen und ihrer Lagerung innerhalb weiter Grenzen variiert werden. Daraus ergeben sich die allgemeinen Fragen: 1. In welchen Grenzen können die einzelnen Eigenschaften variiert werden? 2. Wenn für eine bestimmte Eigenschaft ein bestimmter Wert realisiert wird, inwieweit sind dadurch auch die Werte für die anderen Eigenschaften festgelegt?

Die vorliegende Arbeit hat es sich zur Aufgabe gemacht, ein möglichst planmäßiges und zuverlässiges Beobachtungsmaterial zu dieser Problemstellung zu bringen. Ausgangsmaterial waren verschiedene Siebfraktionen eines Hametag-Eisenpulvers, mit welchem Reihenversuche so durchgeführt wurden, daß der Preßdruck und die Sintertemperatur als Variable erscheinen. An den nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur resultierenden Sinterkörpern wurden die Dichte, die elektrische Leitfähigkeit, die Härte und die Zerreißfestigkeit gemessen[1].

---

* Herrn Prof. Dr. *A. Skrabal* zum 75. Geburtstag gewidmet.

2. Ausgangsmaterialien.

Für die Herstellung sämtlicher Sinterkörper wurde frisch reduziertes Hametag-Eisenpulver verwendet. Die chemische Analyse ergab einen Gehalt von 0,020% Kohlenstoff und 0,50% Mangan. Die Ergebnisse der Siebanalyse sind in der Tabelle 1, Kolonne 2 („Gesamtpulver"), aufgenommen. Die mikroskopische Untersuchung zeigt die für Hametag-Eisenpulver charakteristische tellerartige Form der Teilchen. Durch Sieben wurde das Pulver in zwei Fraktionen zerlegt, von denen das „feine Pulver" die Teilchen mit einem Durchmesser kleiner als $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ cm, das „grobe Pulver" die Teilchen mit einem größeren Durchmesser enthielt. Die Ergebnisse der Siebanalyse (Mittelwerte aus 3 Bestimmungen) dieser beiden Siebfraktionen sind in der Tabelle 1 in den Kolonnen 3 und 4 aufgenommen. Für die Herstellung der Sinterkörper wurde jede Siebfraktion für sich gesondert verwendet.

Tabelle 1. Ergebnisse der Siebanalyse der Ausgangspulver.

1	2	3	4
Korndurchmesser (mm)	Gesamtpulver (%)	Feines Pulver (%)	Grobes Pulver (%)
> 0,40	Spuren	—	—
0,40—0,30	5	—	Spuren
0,30—0,20	35	Spuren	42,5
0,20—0,15	25	15	49
0,15—0,10	20	58	7,5
0,10—0,06	5,5	23	0,5
< 0,06	6	3,5	—
Summe	96,5[2]	99,5[2]	99,5[2]
Füllvolumen (ccm/100 g)	42	48	43

Die Pulver wurden unter einem Druck von 1 bzw. 2, 4 und 6 Tonnen/qcm in die Form eines hantelförmigen Flachzerreißstabes gepreßt. Die Gesamtlänge desselben beträgt 10 cm und die Breite im mittleren Teil 1 cm; es wurde jeweils eine solche Pulvermenge gepreßt, daß der hierbei resultierende Preßling eine Höhe von 0,5 cm hatte. Als Preßwerkzeug wurde eine gefederte Schwebemantelmatrize mit einem bei dem Pressen feststehenden Unterstempel verwendet. Dieser Unterstempel diente nach der Pressung als Auswerfer des fertigen Preßlings. Bei dem Pressen ist auf die Einhaltung einer gleichmäßigen Preßdauer zu achten. Außerdem darf der Preßstempel (Oberstempel) nicht auf das zu pressende Gut aufhämmern, sondern muß langsam in die Matrize eintauchen und gleichmäßig im Preßdruck ansteigend die gewünschte obere Grenze des Preßdruckes erreichen. Stufenweises oder stoßweises Ansteigen des Preßdruckes hat eine Schieferung des Preßlings zur Folge.

Die Sinterung der Preßlinge erfolgte bei fünf verschiedenen Temperaturen, und zwar bei 700, 850, 1000, 1150 und 1260° C. Die Sinterdauer betrug für

[1] Der vorliegenden auszugsweisen Wiedergabe liegt die ausführliche Darstellung bei *A. Vidmajer*, Dissertation, Technische Hochschule Graz (1951), zugrunde.

[2] Rest auf 100% ist Verstaubungsverlust.

alle Proben *drei Stunden*. Als Sinterofen wurde der in der Pulvermetallurgie gebräuchliche, mit einem Molybdänleiter beheizte Durchsatzofen verwendet. Eine Beschreibung der Konstruktion und Wirkungsweise geben *R. Kieffer* und *B. Natter*[3]. Die angegebene Sinterdauer bezieht sich auf die Zeit, welche der Sinterling in der angenähert temperaturkonstanten Ofenzone verweilte, wohingegen die Aufheizungs- und Abkühlungszeit hierin nicht eingerechnet ist. Die Sinterung erfolgte so, daß je 30 Parallelproben in ein Eisenschiffchen mit den Abmessungen 32 × 10 × 4 cm in Aluminiumoxyd so eingebettet wurden, daß sich die Preßlinge nicht unmittelbar berührten.

Diese Schiffchen wurden hierauf mit einem etwas größeren Eisenschiffchen überdeckt und das ganze in ein Graphitschiffchen gestellt, dessen freigebliebener Raum gleichfalls mit Aluminiumoxyd ausgefüllt wurde. Alle Sinterungen wurden in einem reinen getrockneten Wasserstoffstrom vorgenommen (Restwassergehalt < 1 mg/Liter).

3. Untersuchungsmethoden.

Die Bestimmung der *Dichte* (= *D*) erfolgte an Sinterlingen, die mit einer sehr dünnen Paraffinschicht überzogen waren. Bei den in der Tabelle 2 aufgenommenen Dichtewerten ist der auf das Paraffin entfallende Anteil eliminiert.

Die Messung der spezifischen *elektrischen Leitfähigkeit* (= *L*) erfolgte so, daß an dem schlanken Teil des Zerreißstabes der Spannungsabfall über eine bestimmte Länge mit einem hochempfindlichen Drehspulinstrument gemessen wurde. Des ferneren wurde der Querschnitt des Sinterlings mit einer Tastuhr genau ausgemessen.

Die Bestimmung der *Härte* (= H_v) erfolgte mittels eines in der Industrie üblichen Apparates[4] nach der Methode von *Vickers*. Für die Härtemessung herangezogen wurde nur der mittlere schlanke Teil der Probekörper. Um die Ränder der Eindrücke scharf zu erhalten, wurden die für die Härtebestimmung vorgesehenen Prüflinge an den Preßflächen angeschliffen.

Die Prüfung der *Zerreißfestigkeit* (= *Z*) erfolgte auch in einer in der Technik gebräuchlichen Maschine[5]. Um genaue und ausreichende reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, ist es erforderlich, stets dieselbe Hubgeschwindigkeit der Zerreißmaschine einzustellen. Die in der Tabelle 2 aufgenommenen *Z*-Werte beziehen sich auf den tatsächlich beobachteten Querschnitt von 1 · 0,5 qcm.

4. Ergebnisse der Messungen

sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Alle daselbst angegebenen Zahlen stellen Mittelwerte aus einer größeren Anzahl von Parallelversuchen dar. Die mittleren Abweichungen vom Mittel betragen bei der Dichte ± 1%, bei der elektrischen Leitfähigkeit ± 5%, bei der Härte ± 3% und bei der Zerreißfestigkeit ± 2% des in der Tabelle aufgenommenen Wertes. Für die Schwankungen in den beobachteten Werten sind in erster Reihe die Preßdruckschwankungen bei der Herstellung der Preßlinge verantwortlich.

---

[3] *R. Kieffer* und *B. Natter*, Radex-Rundschau **1948**, 49.

[4] „Dia-Testor", Bauart Poldihütte; Ott-Wolpert-Werke, Ludwigshafen.

[5] Losenhausen-Universalprüfmaschine; Losenhausenwerk, Düsseldorf-Grafenberg.

5. Auswertung.

In den folgenden Abb. 1 bis 6 sind die beobachteten Eigenschaftswerte (Tabelle 2) in einer solchen Weise in der Abhängigkeit von Preßdruck und Sintertemperatur dargestellt, daß sie einen Beitrag zur Beschreibung des Sinterverlaufes ergeben[6].

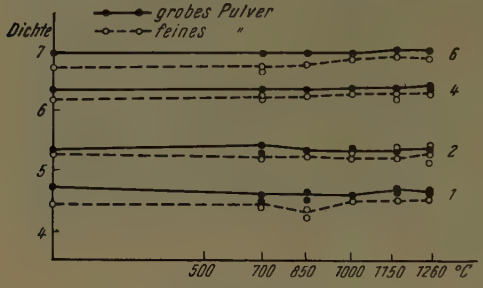


Abb. 1. Dichte.

In der Abb. 1 ist auf der Abszisse die Sintertemperatur und auf der Ordinate die Dichte aufgetragen. Die vier Kurvenpaare unterscheiden sich durch den an ihrem

Tabelle 2. Ergebnisse der Messungen.

	3 Stdn. gesintert bei ... °C	Preßdruck in t/qcm 1	2	4	6	
Feines Pulver > 0,06 mm < 0,15 mm	20	4,40	5,25	6,17	6,71	$= D$
		0,0018	0,0145	0,0503	0,151	$= L$
		14,0	23,7	51,5	81,4	$= H_v$
		—	60	80	90	$= Z$
	700	4,47	5,19	6,20	6,71	$= D$
		1,54	2,81	5,17	6,40	$= L$
		14,7	23,5	37,0	50,3	$= H_v$
		95	217	485	710	$= Z$
	850	4,30	5,30	6,25	6,78	$= D$
		2,17	3,66	5,64	6,70	$= L$
		11,5	19,1	35,8	53,6	$= H_v$
		168	315	653	883	$= Z$
	1000	4,54	5,26	6,26	6,88	$= D$
		2,31	3,62	5,21	6,57	$= L$
		13,3	20,7	36,5	55,8	$= H_v$
		195	390	680	1035	$= Z$
	1150	4,58	5,31	6,26	6,90	$= D$
		2,37	3,59	5,10	6,13	$= L$
		15,9	21,9	37,7	59,0	$= H_v$
		280	445	795	1190	$= Z$
	1260	4,62	5,37	6,33	6,86	$= D$
		2,34	3,57	4,87	5,73	$= L$
		17,4	26,6	42,7	62,8	$= H_v$
		303	498	920	1258	$= Z$

[6] Die in dieser Beziehung schon vorliegenden Erkenntnisse können in dem Werk von *R. Kieffer* und *W. Hotop*, „Sintereisen und Sinterstahl", Wien: Springer-Verlag, 1948, eingesehen werden.

Fortsetzung der Tabelle 2.

	3 Stdn. gesintert bei ...° C	Preßdruck in t/qcm				
		1	2	4	6	
Grobes Pulver > 0,15 mm < 0,35 mm	20	4,72	5,28	6,33	6,94	= D
		0,0015	0,0111	0,0666	0,163	= L
		11,2	18,5	48,4	78,1	= H_v
		—	—	—	88	= Z
	700	4,58	5,36	6,35	6,94	= D
		1,19	2,21	4,80	6,41	= L
		11,7	21,4	32,7	48,8	= H_v
		85	120	320	535	= Z
	850	4,59	5,33	6,33	6,96	= D
		2,07	3,24	5,52	6,91	= L
		11,5	19,8	34,8	49,8	= H_v
		119	250	538	790	= Z
	1000	4,62	5,32	6,34	6,92	= D
		2,06	3,18	5,40	6,54	= L
		11,9	21,9	36,4	50,3	= H_v
		155	273	615	810	= Z
	1150	4,69	5,37	6,35	6,96	= D
		2,11	3,07	4,78	6,12	= L
		17,4	28,6	40,9	53,4	= H_v
		240	333	710	1020	= Z
	1260	4,62	5,26	6,39	7,00	= D
		2,10	3,18	4,63	5,92	= L
		21,5	23,9	39,7	61,3	= H_v
		255	410	740	1060	= Z

rechten Ende verzeichneten Preßdruck (t/qcm). Bei allen Figuren beziehen sich die voll ausgezogenen Kurven auf das „grobe" und die gestrichelt gezeichneten auf das „feine" Pulver als Ausgangsmaterial. — Die Dichte wächst mit steigendem Preßdruck stark an. Während beispielsweise das grobe Pulver, das mit 1 t gepreßt nur eine Dichte von 4,72 hat, zeigt dasselbe Pulver nach einem Pressen mit 6 t bereits eine Dichte von 6,94. Dieser Wert kommt demjenigen des kompakten Eisens ($D = 7{,}86$) bereits recht nahe. Bei gleicher Druckbehandlung zeigt das gepreßte grobe Pulver stets etwas höhere Dichtewerte als das feine Pulver. Bemerkenswert ist es, daß die Dichte, welche das Pulver bei dem Pressen bei Zimmertemperatur erhält, bei darauffolgendem Erhitzen (Sintern) bis hinauf zu Temperaturen von 1260° C praktisch unverändert bleibt.

In der gleichen Weise, wie in der Abb. 1 die Ergebnisse der Dichtemessungen bildlich dargestellt sind, bringt die Abb. 2 die Meßergebnisse bezüglich der *elektrischen Leitfähigkeiten*. Auffallend ist es, daß der Preßdruck von maßgeblichem Einfluß auf die Höhe des Leitfähigkeits-

wertes ist, daß aber dieser Preßeffekt durch die Sinterung gleichsam erst entwickelt werden muß. Ferner liegt die Leitfähigkeit der aus dem feinen Pulver hergestellten Proben durchwegs über der des groben Pulvers; mit steigendem Preßdruck verkleinert sich dieser Unterschied etwas. Auffallend ist ferner der Leitfähigkeitsverlauf oberhalb 850° C. Für die mit 4 und 6 t/qcm gepreßten Pulver durchläuft die Leitfähigkeit bei den bei 850° gesinterten Proben ein Maximum. Die bei 1 und 2 t/qcm hergestellten Preßlinge zeigen für diese Sintertemperatur einen Knick in der Kurve des Leitfähigkeitsverlaufes; oberhalb dieser Sintertemperatur steigt die Leitfähigkeit dieser niedrig verdichteten Proben nicht mehr weiter an. Da die den Maxima bzw. den Wendepunkten zugeordnete Sintertemperatur in der Nähe der Temperatur der β/γ-Umwandlung des Eisens liegt, so wäre es naheliegend, diesen Effekt mit dadurch bedingten irreversiblen Lagerungsänderungen in Zusammenhang zu bringen. Wahrscheinlicher ist es jedoch, daß bei dieser Temperatur ein Prozeß einer schwachen Aufkohlung, wie er durch die Anwesenheit des Kohleschiffchens und der Wasserstoffatmosphäre möglich ist, einsetzt. Zur Überprüfung dieser Annahme wurde eine Reihe von Kohlenstoffbestimmungen durchgeführt, deren Ergebnisse in der Tabelle 3 aufgenommen sind. Man sieht, daß das Absinken bzw. die Verzögerung in dem Temperaturanstieg der Leitfähigkeiten symbat mit einer schwachen Aufkohlung vor sich geht. Die Beziehungen zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und dem Kohlenstoffgehalt des Eisens sind bekannt[7]. In unserem Fall ist zu bedenken, daß die analytisch ermittelten Kohlenstoffmengen Mittelwerte darstellen, daß jedoch die den elektrischen Leitfähigkeitswert in erster Reihe bestimmenden „Brücken" als aktivste Teile des Sinterlings der Aufkohlung in einem höheren Maße unterliegen werden, als dies der Mittelwert anzeigt.

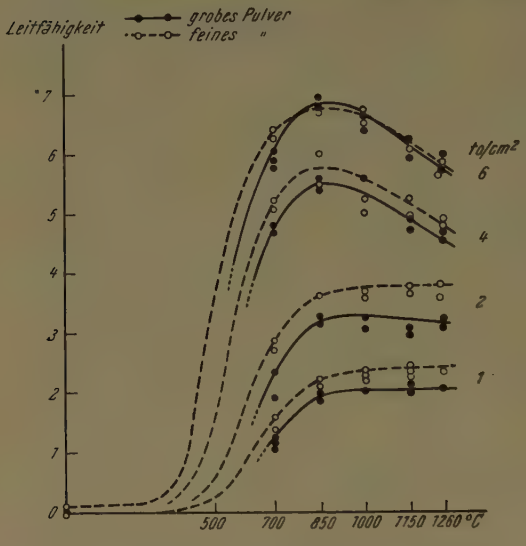


Abb. 2. Spezifische elektrische Leitfähigkeit in der Abhängigkeit von der Sintertemperatur.

[7] *E. Maurer* und *F. Stäblein*, Z. anorg. allg. Chem. **137**, 115 (1924).

Die Abhängigkeiten der *Zerreißfestigkeit* von der Sintertemperatur und dem Preßdruck sind in den Abb. 3 bzw. 4 dargestellt. Die Zerreißfestigkeit steigt mit der Sintertemperatur nach einer ähnlichen Funktion wie die elektrische Leitfähigkeit an (vgl. die Abb. 3 und 2), nur daß die bei höheren Temperaturen auftretenden Aufkohlungserscheinungen das Bild der Zerreißfestigkeit weniger verändern als das der elektrischen Leitfähigkeit. Mit zunehmendem Preßdruck steigt im allgemeinen die Zerreißfestigkeit streng linear an. Bei den gepreßten und nachher nicht gesinterten Proben ist die Zerreißfestigkeit sehr klein. Überraschend war das Ergebnis, daß die vor dem Zerreißen mit Paraffin überzogenen Sinterlinge eine merklich niedrigere Zerreißfestigkeit hatten als die paraffinfreien Probekörper. Die Bruchdehnung war sehr gering; sie betrug bei den festesten Proben etwa 2%.

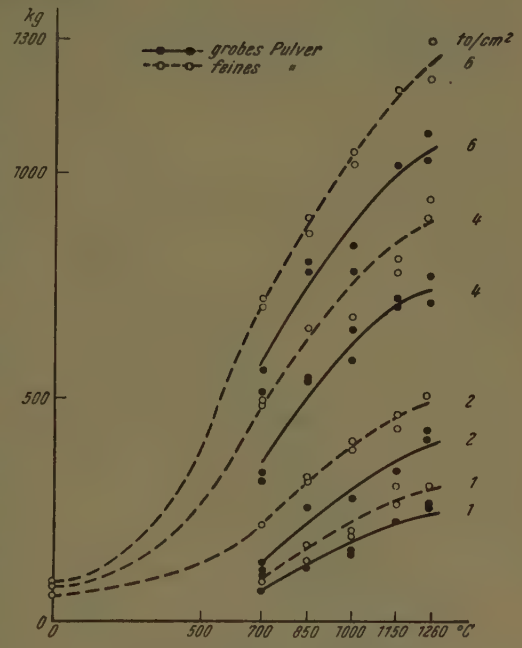


Abb. 3. Die Zerreißfestigkeit in Abhängigkeit von der Sintertemperatur.

In den Abb. 5 und 6 sind die Ergebnisse der *Härte*messungen aufgenommen. Die Härte ist sowohl eine ausgeprägte Funktion des Preßdruckes (und damit auch der Dichte bzw. Raumerfüllung) als auch der Sintertemperatur. Die Abhängigkeit von dem Preßdruck erweist sich unter den von uns ein-

Tabelle 3. Analytische Bestimmungen des Kohlenstoffs in den Sinterlingen.

1	2	3	4	5	6	7	8
Pulverart	Preßdruck t/qcm	3 Stdn. gesintert bei ... °C					
		20	700	850	1000	1150	1260
Feines Pulver	1	0,02 0,02	0,02 0,03	0,05 0,04	0,10 0,12	0,19 0,18	0,20 0,21
Grobes Pulver	6	0,02 0,02	0,02 0,03	0,03 0,03	0,06 0,07	0,11 0,12	0,11 0,11

gehaltenen Versuchsbedingungen als nahezu linear (vgl. Abb. 6), wohingegen die Abhängigkeit von der Sintertemperatur komplexer Natur ist. In Übereinstimmung mit Untersuchungen von *W. Trzebiatowski*[8] an Kupferpreßlingen kommt auch hier dem ungesinterten Material der höchste Härtewert zu. Mit steigender Sintertemperatur sinkt die Härte ab, durchläuft ein Minimum und steigt sodann wieder langsam an. Diese Erscheinung kann durch die Annahme erklärt werden, daß die durch die Kaltverformung bewirkte, weit über dem regulinischen Wert liegende Härte beim Erwärmen infolge Entspannung und Kristallerholung abnimmt, um dann bei einer bestimmten Temperatur mit dem verfestigenden Vorgang der Sinterung in Konkurrenz zu treten, welcher bei noch höheren Sintertemperaturen schließlich allein für den Härtewert bestimmend wird.

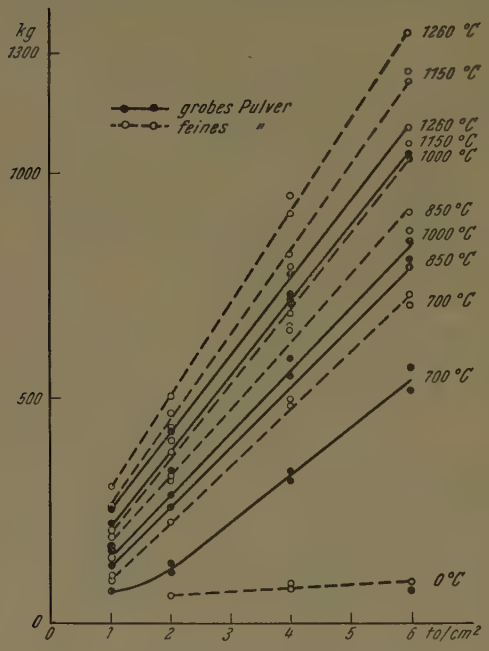


Abb. 4. Die Zerreißfestigkeit in Abhängigkeit von dem Preßdruck.

Auch die Korngröße ist von Einfluß auf die Härte. Nach *A. Smekal*[9] erfolgt die Zerkleinerung immer an Gitterfehlstellen, so daß mit zunehmendem Zerteilungsgrad die Zahl der Fehlstellen im Korn abnimmt. Ein Preßling aus einem fehlstellearmen Material wird aber höhere Härtewerte aufweisen als ein solcher aus fehlerstellenreichem. Daher auch die steigende Härte mit abnehmender Korngröße, wie dies aus den Abb. 5 und 6 deutlich zu ersehen ist.

In der Abb. 5 ist der Verlauf der Härteminima eingezeichnet. Die derzeitige Auslegung dieser Kurve geht dahin, daß man durch sie Aussagen über die untersten erforderlichen Heißpreßtemperaturen erhält. Dabei ist der Teil der Kurve, der eine positive Tangentenneigung zur Abszisse aufweist, wirtschaftlich wenig sinnvoll, da dort die zur Erreichung eines Effektes notwendigen Zeiten sehr lang sein werden.

---

[8] *W. Trzebiatowski*, Z. physik. Chem., Abt. B 24, 75 (1934).
[9] *A. Smekal*, Handbuch der Physik, Bd. 24/2. 1933.

An dieser Stelle ist noch eine weitere Beobachtung vorzubringen: Es gibt einen Mindestdruck, der aufgewendet werden muß, um bearbeitbare (z. B. schleifbare) Preßlinge zu erhalten. Unterhalb dieses Verfestigungsgrades zerpulvert die Probe bei der Bearbeitung. Diese Erscheinung ist an das Auftreten von Kaltschweißstellen geknüpft. Auch diese Kaltschweißungen traten beim feinen Pulver schon bei niedrigeren Preßdrucken auf als beim groben. — Dieser Mindestpreßdruck lag bei den verwendeten Pulvern zwischen 2 und 3 t/qcm.

6. Lagerungskonstante[10].

Für die Sinterkörper und andere geometrische, in gleicher Weise charakterisierte poröse Körper hat sich eine Gruppe von Eigenschaften abgrenzen lassen, die wir unter dem Namen „Leitfähigkeitseigenschaften" zusammenfassen wollen. Zu diesen Eigenschaften zählen wir die elektrische (Gleichstrom), die magnetische (Permeabilität), die dielektrische und die thermische Leitfähigkeit sowie die Selbstdiffusion und die Zerreißfestigkeit. Ihr gemeinsames Merkmal ist es, daß ihre Wertangaben nur in Verbindung mit einem Vektor (der Richtung, in welcher der angegebene Wert gilt) sinnvoll ist und daß sie alle untereinander durch eine gemeinsame Konstante (k = „Lagerungskonstante") ver-

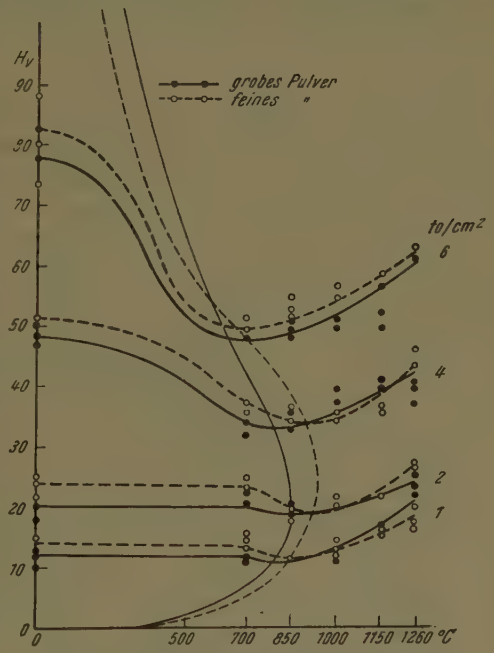


Abb. 5. Die Härten in Abhängigkeit von der Sintertemperatur.

[10] Mit der Ausdehnung des von *W. Doebke* [Z. techn. Physik **11**, 12 (1930)] geprägten Begriffes der Lagerungskonstante auf eine Gruppe von Eigenschaften und seine Anpassung auf Sinterkörper beschäftigten sich in den letzten Jahren die folgenden Arbeiten: *G. F. Hüttig*, Angew. Chem. **64**, 41 (1952); Abschn. 5. — *K. Torkar*, Mh. Chem. **82**, 689 (1951). — *K. Torkar*, Powder Metallurgy Bulletin **6**, 13 (1951). — *G. F. Hüttig*, Powder Metallurgy Bulletin **6**, 7 (1951). — In dem von *W. E. Kingston* herausgegebenen Sammelwerk „Fundamental Problems of Sintering Processes", New York: McGrawhill Book Comp., 1951, die Beiträge von *W. E. Kingston* und *G. F. Hüttig* sowie von *G. F. Hüttig*, *K. Adlassnig* und *O. Foglar*. — *G. F. Hüttig* und *K. Torkar*, Kolloid-Z. **115**, 24 (1949).

knüpft und für den beobachteten Körper in der beobachteten Richtung auch dem Zahlenwerte nach eindeutig festgelegt sind. Diese Konstante ist formal durch die folgende Beziehung definiert:

$$k = \frac{(E/E_0)\,(1 - D/D_0)}{2\,(D/D_0 - E/E_0)}.$$

Hierin bedeutet D die Dichte des Sinterlings und D_0 die Dichte des gleichen Stoffes im kompakten Zustand, so daß also der Quotient D/D_0 als „Raumerfüllungsgrad" anzusprechen ist. E bedeutet den Wert *irgendeiner* der Leitfähigkeitseigenschaften des Sinterlings und E_0 den Wert der gleichen Eigenschaft und des gleichen Stoffes im kompakten Zustand. Hierbei muß die Eigenschaft in einem so definierten Maß angegeben sein, daß es für das Vakuum den Wert Null und für den kompakten Stoff einen endlichen positiven Wert anzeigt; das ist beispielsweise bei den üblichen Angaben der elektrischen Leitfähigkeit in reziproken Ohm oder der Zerreißfestigkeit in kg/qcm ohnehin der Fall.

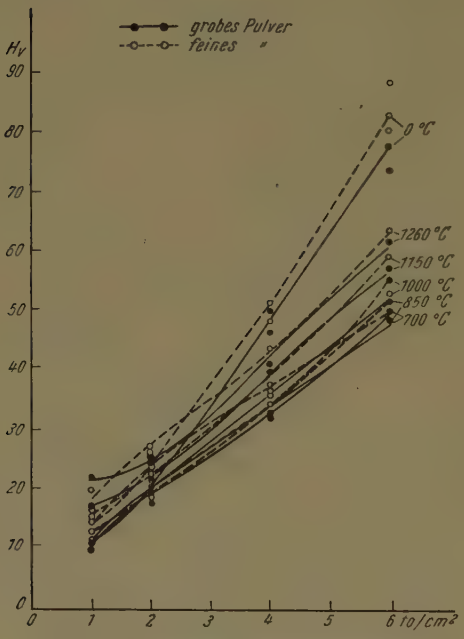


Abb. 6. Die Härten in Abhängigkeit von dem Preßdruck.

Die von uns aufgestellte Deduktion besagt also nichts weniger, als daß *jede* der angegebenen Leitfähigkeitseigenschaften, die für den gleichen Körper in der gleichen Richtung zutrifft, mit ihrem Wert in die obige Gleichung eingesetzt, immer den *identischen* Zahlenwert von k ergeben muß. In bezug auf ihre modellmäßige Deutung ist die Lagerungskonstante k so definiert, daß sie einerseits um so größer wird, je mehr die Orientierung der Poren des Sinterlings in der Stromrichtung liegt, um schließlich bei einer vollkommenen Parallelschaltung den Wert $k = \infty$ zu erreichen, während sie anderseits um so kleiner wird, je mehr die Orientierung der Poren senkrecht zur Stromrichtung liegt, um in dem Grenzfall der idealen Hintereinanderschaltung den Grenzwert $k = 0$ zu erreichen. Haben die in dem Sinterkörper statistisch verteilten Poren Kugelgestalt, so liegt k erfahrungsgemäß bei 0,3.

Die Zuständigkeit unserer Deduktionen ist an bestimmte Voraussetzungen geknüpft: Der Sinterling darf sich nur aus *einer* Atom- (oder Molekül-) Art aufbauen (also keine Fremdeinschlüsse oder Überzüge aus fremdem Material enthalten), die Masse muß die Leerräume allseitig umschließen, so daß sie als das Medium des Systems angesprochen werden kann, und es dürfen keine Verspannungen, insbesondere auch keine „Aktivierungen" auftreten, die — wie beispielsweise eine übermäßige Kleinheit der Teilchen — zu einer Veränderung der dem kompakten Körper zukommenden Werte der „spezifischen" Eigenschaften führen könnten.

Die Erfahrung lehrt, daß diese Voraussetzungen gut erfüllt sein können bei Metallsinterlingen, die im Wasserstoffstrom auf so hohe Temperaturen gebracht werden, wie sie bei der technischen Herstellung pulvermetallurgischer Erzeugnisse angewendet werden. Wo sich in den mit der gleichen Lagerungskonstante errechneten Eigenschaftswerten Diskrepanzen ergeben, vermag deren Diskussion zu einer Beurteilung der die Anomalie veranlassenden Ursachen führen. Dank der leichten Oxydierbarkeit und Aufkohlbarkeit des Eisens und seinem rund bei 900° C liegenden Umwandlungspunkt, dessen Durchschreiten wohl sicher den Wert der Lagerungskonstante verändert, neigt das Eisen wohl stärker als die meisten anderen sintertechnisch verwendeten Metalle zu solchen Anomalien; am geringsten dürften dieselben bei den unter hohen Drucken gepreßten und etwas unterhalb der Umwandlungstemperatur gesinterten Produkten sein. Für die mit 6 t gepreßten und bei 850° gesinterten Proben gibt die Tabelle 4 eine Gegenüberstellung der beobachteten (Kolonne 4) und der nach obiger Gleichung berechneten (Kolonne 5) Eigenschaftswerte. Bei der Berechnung wurde die für das kompakte Eisen spezifische Dichte von 7,86, elektrische Leitfähigkeit von 9,80 reziproke Ohm und eine Zerreißfestigkeit von 1250 kg/(1 cm · 0,5 cm unterstellt und der Wert der Lagerungskonstanten mit 0,25 festgelegt.

Tabelle 4. Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit $= L$ und der Zerreißfestigkeit $= Z$ für Sinterlinge von $t = 850°$ C und Preßdruck = 6 t/qcm mit $k = 0{,}25$.

1	2	3	4	5	6
Pulverart	Eigenschaft	Dichte beob.	Eigenschaftswert beob.	Eigenschaftswert ber.	Prozentuale Abweichung
Feines Pulver	Elektrische Leitfähigkeit	6,78	6,70	6,65	+ 0,75
	Zerreißfestigkeit	6,78	883	849	+ 4,00
Grobes Pulver	Elektrische Leitfähigkeit	6,96	6,91	7,07	— 2,26
	Zerreißfestigkeit	6,96	790	901	— 12,32

Angesichts der großen Empfindlichkeit der elektrischen Leitfähigkeit gegenüber Veränderungen im Kohlenstoffgehalt und der Zerreißfestigkeit gegenüber Inhomogenitäten kann die Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Werte als annehmbar bezeichnet werden.

Die vorliegende Arbeit ist mit Unterstützung der Dr. *Paul Schwarzkopf*-Stiftung ausgeführt worden, wofür auch an dieser Stelle unser herzlichster Dank ausgesprochen sei.

Zur Kenntnis der Hemmstoffbildung und des Hemmstoffes von Aspergillus clavatus und Penicillium expansum*.

Von

G. Gorbach, M. Vicari und G. Dedic.

Aus dem Institut für biochemische Technologie und Lebensmittelchemie der Technischen Hochschule Graz.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 9. Jan. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jan. 1952.)

Durch die Entdeckung *A. Flemings*[1] im Jahre 1929 über die antibiotische Kraft eines pilzlichen Naturstoffes, des späteren Penicillins, wurde schlagartig das Interesse der Wissenschaft für Entstehung und Wirkungsweise, vornehmlich der mikrobiellen Antibiosen, geweckt. Wenn auch aus der Fülle der nun in den letzten drei Dezennien isolierten antibiotischen Naturstoffe nur wenige für die praktischen Zwecke der Medizin und Landwirtschaft Bedeutung erlangt haben, so tragen doch alle solche Untersuchungen dazu bei, das Stoffwechselgeschehen im Haushalt dieser niederen Pflanzen aufzuklären.

In den Jahren 1940 bis 1943 wurden von einigen Forschern, unter anderem von *Chain*[2], von *Waksman*[3], von *Bergel* und Mitarbeitern[4], aktive Kulturfiltrate aus Kulturen des P. claviforme, P. expansum, P. patulum oder A. clavatus isoliert und daraus zum Teil kristallisierte aktive Produkte gewonnen, die unter den Namen Claviformin, Expansin, Patulin, Clavatin in die Literatur eingegangen sind und von denen man annahm, daß sie alle identisch wären.

---

* Herrn Prof. Dr. *A. Zinke* zum 60. Geburtstag gewidmet.

[1] *A. Fleming*, Brit. J. exp. Pathol. **10**, 226 (1929).

[2] *E. Chain, F. W. Florey* und *M. A. Jennings*, Brit. J. exp. Pathol. **23**, 202 (1942).

[3] *S. A. Waksman, E. S. Hornig* und *E. L. Spencer*, J. Bacteriol. **45**, 233 (1943).

[4] *F. E. Bergel* und Mitarbeiter, Nature (London) **152**, 750 (1943).

1. Isolierung der Versuchsstämme und deren Eigenschaften.

Wir haben einen als Luftinfektion auf verdorbener Schokolade aufgefundenen Stamm von A. clavatus und einen als Luftinfektion auf einer Gummilösung festgestellten Stamm von P. expansum, der besonders durch seine Coremienbildung auffiel, isoliert und über eine Reihe von Passagen rein gezüchtet. Mit Hilfe der üblichen Spezialnährböden und der einschlägigen Fachliteratur[5] konnten sie als die zwei eben genannten Pilzarten identifiziert werden. Ihre Fähigkeit, antibakteriellen Hemmstoff zu produzieren, wurde im Plattenwachstumstest auf Bierwürze-Bouillon-Agarplatten gegen verschiedene Staphylokokkenstämme erkannt. Zur Feststellung der Stärke ihrer Hemmkraft wurde die quantitative Verdünnungsmethode nach *Weindling*[6] verwendet, welche die Berechnung einer Einheitenzahl für ein von der Pilzdecke befreites Kulturfiltrat gestattet.

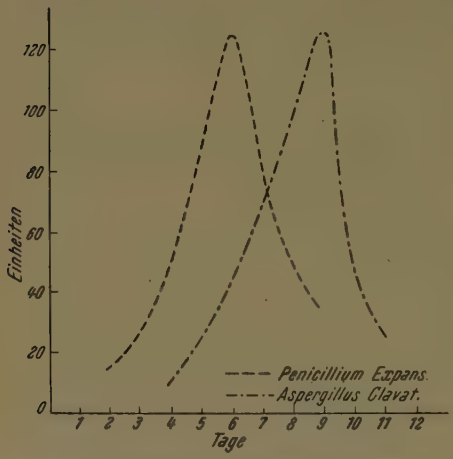


Abb. 1. Abhängigkeit der Hemmstoffbildung des A. clavatus und P. expansum von der Kulturdauer.

2. Einfluß des pH-Wertes und der Kulturdauer auf die Hemmstoffbildung.

Mit Hilfe dieses Verdünnungsverfahrens stellten wir zunächst mit viergrädiger Bierwürze als Nährmedium das Wachstum und die maximale Hemmstoffproduktion in Abhängigkeit von der Kulturdauer und der Nährbodenreaktion für beide Pilze fest.

Aus den graphischen Darstellungen (Abb. 1 und 2) ist ersichtlich, daß unter solchen Bedingungen P. expansum bereits am 6. Tag bei einer Reaktion von pH 3,7 die maximale Hemmstoffkonzentration von 125 Einheiten im Filtrat erreicht, während A. clavatus erst am 9. Tag bei pH 4,2 dieselbe maximale Einheitenzahl aufweist.

Die Überprüfung der Hemmstoffe auf ihre bakteriziden Eigenschaften wurde am 6. bzw. 9. Tag mit den Kulturfiltraten in einer mit Staphyl. pyog. aureus beimpften Verdünnungsreihe in Nährbouillon durchgeführt. Dabei erwiesen sich die Einheiten bis 66 als bakterizid, die Einheiten über 66 als bakteriostatisch.

---

[5] *Ch. Thom* und *K. B. Raper*, Manual of the Penicilli, Manual of the Aspergilli.

[6] *R. Weindling* und *O. H. Emerson*, Phytopathology **26**, 1068 (1936).

3. Einfluß von Belüftung und UV-Bestrahlung auf die Hemmstoffbildung des A. clavatus.

Es wurden den mit Pilzmaterial beimpften flüssigen Würzekulturen einerseits sterile Luft, anderseits reiner Sauerstoff in variierender Menge zugeführt. Eine nennenswerte Wirkung auf die Hemmstoffproduktion konnte nicht festgestellt werden.

Der Versuch, durch ultraviolette Strahlen, auf Grund der in der Fachliteratur unter anderem von *Nadson* und *Phillippow*[7] beschriebenen stimulierenden Wirkung von UV-Strahlen auf das Wachstum von Mikroorganismen, eine Aktivitätssteigerung zu erreichen, schlug fehl. Es wurden hierbei im Wellenlängenbereich von 200 bis 400 mμ Flüssigkeitskulturen im Alter von 2, 4 und 6 Tagen durch 12 Sek. unter Kühlung, und Plattenkulturen im Alter von 2 und 4 Tagen durch 10 und 20 Sek. bestrahlt. Die Bestrahlung der Plattenkulturen erfolgte sowohl bei geschlossenem Schalendeckel durch das Glas, als auch bei offenem Deckel direkt auf die Pilzdecke. In allen Fällen fand keine nennenswerte Veränderung des Pilzwachstums, wohl aber ein Absinken der Aktivität des Hemmstoffes, beispielsweise bei Kulturfiltraten von ursprünglich 125 auf nur 25 Einheiten statt.

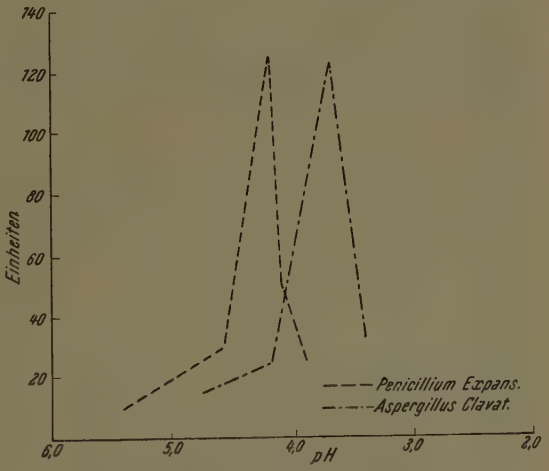


Abb. 2. Abhängigkeit der Hemmstoffbildung des A. clavatus und P. expansum von der Nährbodenreaktion.

4. Einfluß der Ernährungsbedingungen für Wachstum und Hemmstoffbildung des A. clavatus.

Zur Isolierung der Hemmstoffe war es zuvor erforderlich, die zur Gewinnung aktiver Kulturfiltrate notwendigen Ernährungsbedingungen des Pilzes zu studieren.

a) Vitamine.

Zunächst untersuchten wir den Einfluß von Vitaminen der B-Gruppe. Dabei wurden Aneurin, Riboflavin, Nikotinsäure und Vitamin B_6 in

[7] *G. A. Nadson* und *G. Phillippow*, Röntgenol. Radiol. **5**, 6 (1927).

einer Konzentration von 0,12 bis 0,37‰ geprüft und bei günstigem Wachstum eine geringe, aber nachweisbare Abnahme des Hemmstoffes gegenüber den vitaminfreien Kontrollen festgestellt.

b) Spurenelemente.

Es interessierte uns noch, ob Spurenelemente in der Bierwürze die Hemmstoffbildung beeinflussen, wozu das Anreicherungsverfahren nach *Pohl*[8], welches noch Konzentrationen von 10^{-6} festzustellen gestattet,

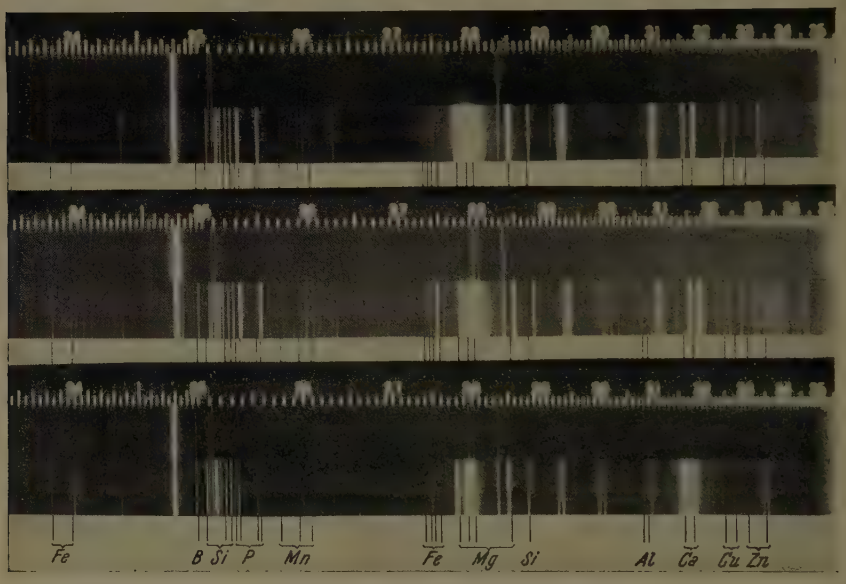


Abb. 3. Spektrogramm a) der als Nährlösung verwendeten Bierwürze, b) der Pilzdecke und c) des Kulturfiltrates von Bierwürze-Kulturen des A. clavatus.

diente. Hierbei konnten in allen untersuchten Proben nachstehende Elemente nachgewiesen werden: Calcium, Kalium, Magnesium, Phosphor, Silizium und die Spurenelemente Aluminium, Bor, Kupfer, Eisen, Zink und Mangan. Ihre Linien sind in den folgenden Spektrogrammen (Abb. 3) gekennzeichnet.

Es zeigte sich, daß sämtliche aus 100 ml Bierwürze angereicherten Spurenelemente mit nur wenig verminderter Konzentration auch in 100 ml Kulturfiltrat zu finden waren. Das Spektrogramm der Pilzdecke läßt erkennen, daß alle diese Elemente auch in die Körpersubstanz aufgenommen werden. Ein Einfluß auf die Hemmstoffbildung ist nicht ersichtlich. Zur Klärung dieser Frage sind weitere Untersuchungen noch im Gange.

[8] *F. Pohl*, Dissertation Techn. Hochschule Graz (1950).

c) Synthetische Nährlösungen.

Beobachtungen, daß die Bierwürze unter gleichen Zuchtbedingungen verschieden wirksame Kulturfiltrate liefert, führten dazu, an ihrer Stelle synthetische Nährlösungen zu verwenden. Auf Grund eigener Untersuchungen und verschiedenster jüngster Hinweise in der Literatur scheint die überaus günstige Wirkung natürlicher pflanzlicher Substrate als Schimmelpilznahrung ihrer Stickstoffkomponente, und davon vorwiegend deren organischem, niedermolekularem Anteil, den Aminosäuren und Dipeptiden, zuzukommen. Die Arbeiten von *White*[9], *Halpern*[10], *Wolf*[11] und von *Fromageot*, *Justisz* und *Tessier*[12] beleuchten beispielsweise die Förderung der Penicillinbildung durch gewisse Aminosäuren beim Wachstum in einem synthetischen Nährboden.

Wir prüften nun zunächst die in der Literatur bekannten und bei *Baman-Myrbäck*[13] zur Schimmelpilzzüchtung angegebenen Nährlösungen nach *Raulin*, *Czapek-Dox*, *Wehmer* und *Henneberg*. A. clavatus entwickelte sich gut darin, die gewonnenen Kulturfiltrate waren aber sämtlich inaktiv. Auch Hefeextrakt als Stickstoff- und Glucose als Kohlenstoffquelle ergab Kulturfiltrate von nur geringer Hemmwirkung. Das gleiche beobachteten *Lochhead* und *Chase*[14] bei einer nicht näher identifizierten Aspergillenart.

Erst bei Verwendung des von *Gorbach*[15] nach *Meyer* modifizierten mineralischen Nährbodens war es möglich, in jedem Fall höher aktive Nährlösungen zu erhalten. Unter den Stickstoffquellen überprüften wir zunächst die Verwertbarkeit von Pepton und von Kasein, wobei wir feststellten, daß bereits eine Menge von 0,25% für das Wachstum und eine Hemmstoffbildung von 66 bis 83 Einheiten ausreichen. Wird diese optimale Konzentration über- oder unterschritten, so wird, wie nach dem Maximum- und Minimumgesetz verständlich ist, die Hemmstoffbildung herabgesetzt. Diese Versuche zeigen jedenfalls deutlich die Wichtigkeit einer geeigneten Stickstoffquelle auf. Dies führte dazu, daß wir auch die im Kasein nach Hydrolyse erhältlichen Aminosäuren einzeln auf ihre Fähigkeit, die Hemmstoffbildung von A. clavatus zu beeinflussen, untersuchten. Die Zusammensetzung des Kaseins ist nach

[9] *A. G. White, L. O. Krampitz* und *G. H. Werksman*, Arch. Biochem. 8, 303 (1945).

[10] *P. E. Halpern* und Mitarbeiter, Science (New York) **102**, 230 (1945).

[11] *F. T. Wolf*, Arch. Biochem. **16**, 143 (1948).

[12] *Cl. Fromageot, M. Justisz* und *P. Tessier*, Bull. Soc. Chim. biol. **31**, 689 (1949).

[13] *E. Baman-Myrbäck*, Methoden der Fermentforschung, Bd. II, S. 1306. 1941.

[14] *A. G. Lochhead, F. E. Chase* und *J. B. Landerkus*, Canad. J. Res., Sect. E **24**, 1 (1946).

[15] *G. Gorbach* in *M. Vicari*, Dissertation Univ. Graz (1951).

der Literatur heute bereits weitgehend bekannt. Nach *Karrer*[16] ist in der Hauptmenge Glutaminsäure mit etwa 13,5% vorhanden, und in absteigender Linie folgen Leucin, Valin, Prolin, Histidin, Phenylalanin, Alanin, Isoleucin, Asparaginsäure, Tryptophan und Cystin.

Wir haben nun an Oberflächenkulturen die Wirkung dieser Aminosäuren im obgenannten Nährmedium nach *Gorbach-Meyer* in 1%iger Konzentration geprüft. Die Ergebnisse hinsichtlich Wachstum und Hemmstoffkonzentration sind in der Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1. Wachstum und Hemmstoffbildung des A. clavatus in synthetischer Nährlösung mit den Aminosäuren des Kasein als Stickstoffquelle.

Zusammensetzung des Kasein nach *Karrer*		Aspergillus clavatus		
Aminosäuren	%	Makroskop. Beurteilung des Wachstums	Maximale Hemmstoffkonz. in Einheiten	pH des Filtrates
Glutaminsäure	13,5	gut	66	4,2
Prolin	6,7	sehr gut	50	5,0
Alanin	1,5	gut	50	4,6
Valin	7,2	gut	15	4,8
Phenylalanin	3,2	mittelmäßig	15	4,4
Asparaginsäure	1,39	sehr gut	15	4,8
Leucin	7,92	mittelmäßig	0	4,6
Tryptophan	0,7	schwach	0	4,8
Cystin	0,23	sehr gut	0	4,6
Histidin	5,9	0	0	5,4
Isoleucin	1,43	0	0	5,2

Eindeutig kann festgestellt werden, daß in einem sonst optimalen Nährmedium einzelne Aminosäuren als Stickstoffquelle für das Wachstum, nicht aber für die optimale Hemmstoffbildung genügen. Die günstige Wirkung des Kaseins ist nach diesen Ergebnissen offenbar auf die Glutaminsäure zurückzuführen, die bei einem guten Wachstum auch maximale Hemmstoffmengen ergab.

Interessant ist die Ausbildung der Pilzdecken, die wir bei diesen Oberflächenkulturen erhielten. Sie zeigen rein äußerlich schon die große Bedeutung der einzelnen Aminosäuren für die Festigkeit und das Aussehen des Pilzmycels, wie auch für die Fruktifikation. Die Glutaminsäure, welche die beste Hemmstoffbildung bewirkt, ergibt eine Pilzdecke, die sehr zäh und stark gefurcht ist. Die Decke zieht sich buchstäblich zusammen. Die Fruktifikation war sehr gut. Es bilden sich unter diesen Bedingungen kräftig entwickelte, hochaufragende, tiefdunkle Köpfchen.

Hinsichtlich der Hemmstoffbildung sind weiter Prolin und Alanin

[16] *P. Karrer*, Lehrbuch der organischen Chemie.

günstig, die beide ein sehr gutes bzw. gutes Wachstum zeigen. Die Deckenbildung mit Prolin ist derjenigen auf Bierwürze ähnlich, während wir an der Pilzdecke bei Alanin als Stickstoffquelle eine gefurchte, nicht völlig geschlossene, jedoch zartere Decke mit reicher Fruktifikation beobachten. Die kurzen, gedrungen gebauten Konidienträger tragen an den Sterigmen zahlreiche, kräftig grün gefärbte Konidien.

Demgegenüber weisen Valin, Phenylalanin und Asparaginsäure bei befriedigendem bis sehr gutem Wachstum nur mehr 15 Einheiten im Filtrat auf. Bei Anwesenheit der Asparaginsäure wachsen auf einer gefurchten, aber geschlossenen starken Pilzdecke dichte Massen an gedrungen gebauten, deutlich blaugrünen Clavatus-Köpfchen.

Leucin, Tryptophan und Cystin gestatten eine mäßige bis sogar sehr gute Entwicklung des Pilzes, ohne dabei die Bildung von Hemmstoff zu ermöglichen. Besonders auffällig ist das von den bisher genannten abweichende Kulturbild auf Cystin. Auf einer eher zarten, völlig glatten und geschlossenen Myceldecke richten sich in großer Zahl sehr regelmäßig gestaltete, tiefgrün bis schwarzgrün gefärbte Köpfchen auf. Das mikroskopische Bild dieser Kultur vermittelt ein an Zellinhaltsstoffen und Vakuolen äußerst reiches Mycel.

Die Aminosäuren Histidin und Isoleucin schließlich unterbinden jegliches Wachstum und natürlich auch die Hemmstoffbildung. In solchen Nährlösungen konnten wir beobachten, daß die verimpften Konidien ohne Keimung eine Volumsvergrößerung auf das rund Fünffache erfahren und dann absterben.

Tabelle 2. Vergleich von Wachstum und Hemmstoffbildung des A. clavatus in synthetischer Nährlösung mit Kasein als Stickstoffquelle und in Bierwürze.

Gesamtgehalt an Aminosäuren		Aspergillus clavatus		
in der synthetischen Kasein-Nährlösung, berechnet nach *Karrer*	in der Bierwürze-Kultur, berechnet nach *Lüers*	Makroskop. Beurteilung des Wachstums	Maximale Hemmstoffkonz. des Filtrates in Einheiten	pH des Filtrates
0,64‰	—	gut	66	4,4
			83 ±	
—	0,14‰	sehr gut	125	4,9

Trotz der Schwankungen, welche die Pilzfiltrate aufweisen, kann man feststellen (Tabelle 2), daß im Durchschnitt die maximal erreichbaren Einheiten bei Bierwürze wesentlich höher liegen als bei einer synthetischen Nährlösung mit Kasein. Dabei enthält die verwendete Bierwürze beträchtlich weniger Aminosäuren. Es zeigt sich also, daß eine Reihe von Einflüssen, die in dieser Arbeit noch nicht berücksichtigt sind, in diesen natürlichen Nährmedien fördernd auf die Hemmstoff-

bildung wirken. Auch das Kulturbild auf Bierwürze ist ein üppigeres als bei Kasein. Während im synthetischen Medium mit Kasein als Stickstoffquelle eine mehr zarte, geschlossene Decke, mäßig mit zarten, aber gut ausgebildeten blaugrünen Köpfchen besiedelt, gebildet wird, ist die Myceldecke auf Bierwürze reichlichst mit gleichmäßig und gut ausgebildeten deutlich blaugrünen Kolben besetzt. Trotzdem erscheint für die Versuche zur Gewinnung der Hemmstoffe die synthetische Nährlösung vorteilhaft, da die bereits erwähnten erheblichen Chargenunterschiede auf Bierwürze damit ausgeschaltet werden können. Die folgenden Isolierungsversuche wurden noch mit Bierwürze durchgeführt.

5. Isolierung der Hemmstoffe aus Kulturfiltraten des P. expansum und A. clavatus.

Unter den anfangs für Bierwürze ermittelten Kulturbedingungen schritten wir nun an die Isolierung des kristallisierten Hemmstoffes aus 1000 ml aktiven Filtrates von je 125 Einheiten. Jedes Material wurde im *Claisen*-Kolben bei vermindertem Druck und der Temperatur von 60 bis 70° C auf 50 ml eingeengt, wobei der *Bondi*-Test[17] zur Überprüfung der fortschreitenden Konzentrierung des Hemmstoffes diente. Während das nicht eingeengte, ursprüngliche Filtrat bei dieser Testmethode einen Hemmungshof von nur 2 mm ergab, erhielten wir beim Konzentrat zuletzt einen solchen von 10 mm. Der Hemmstoff wurde nun aus dem Konzentrat mit der 5fachen Menge wasserfreien Äthers ausgeschüttelt und die ätherische, hemmstoffhaltige Lösung mit entwässertem Natriumsulfat durch 12 Stdn. getrocknet. Nach weiterer Einengung der ätherischen Lösung auf 10 ml erhielten wir eine hellgelbe, zähflüssige Lösung. Zur völligen Befreiung von noch vorhandenen Wasserresten wurde die Behandlung mit wasserfreiem Äther und Natriumsulfat wiederholt. Der danach ätherfrei gemachte Rückstand trocknete im Exsikkator über Silicagel. Nach mehreren Tagen kristallisierten an der Oberfläche dieses sirupösen Rückstandes plättchenförmige Kristalle aus. Nach abermaliger Aufnahme des gesamten Rückstandes in wasserfreiem Äther wurden die unlöslich gebliebenen braunen Substanzteile abfiltriert. Es kristallisierte dann aus den Filtraten neuerlich der Hemmstoff rein aus.

In Tabelle 3 sind nun das Verhalten im polarisierten Licht sowie die chemischen Eigenschaften des Hemmstoffes aus beiden Kulturen niedergelegt. Es zeigt sich, daß die Kristallform, der Schmelzpunkt und die Löslichkeit in beiden Fällen gleich sind, so daß der Schluß viel Berechtigung besitzt, daß es sich in beiden Fällen um den gleichen Hemmstoff handelt. Auch die pH-Abhängigkeit der Thermolabilität ist, wie aus hier nicht näher angeführten Kurven hervorgeht, nahezu die gleiche.

[17] *N. Bondi*, Antibiotics, Bd. I. Oxford: Univ. Press. 1949.

Die größte Thermolabilität besitzt der Hemmstoff in beiden Fällen bei pH 4,8 bis 5,0.

Tabelle 3. Chemische und optische Eigenschaften der Hemmstoffkristalle des A. clavatus und des Pen. expansum.

Eigenschaften der Kristalle	A. clavatus	P. expansum
Fp.:		
Hitzeempfindlichkeit .	zirka 110° C	110—112° C
Maximum bei	pH 5,0	pH 4,8
Kristallform	prismatische Platten, optisch-aktiv	prismatische Platten, optisch-aktiv
Löslichkeit:		
sehr gut in.....	Wasser	Wasser
gut in	Äther, Chloroform, Trichloräthylen, Benzol, Butyl-Amylalkohol	Äther, Chloroform, Trichloräthylen, Benzol, Butyl-Amylalkohol

Tabelle 4. Hemmwirkung der kristallisierten Hemmstoffe des A. clavatus und des Pen. expansum.

Eigenschaften	Kristallisierter Hemmstoff des	
	A. clavatus	P. expansum
Hemmwirkung: aktiv ..	verschiedene Stämme von Staphyl. pyogen. aureus	verschiedene Stämme von Staphyl. pyogen. aureus
	B. pyocyaneus	B. pyocyaneus
inaktiv.	B. subtilis	B. subtilis

Auch hinsichtlich ihres biologischen Verhaltens sind die Hemmstoffe, wie die diesbezügliche Tabelle 4 veranschaulicht, gleichartig. Jedenfalls wird aus diesen Ergebnissen ersichtlich, daß die in der Literatur getrennt geführten Hemmstoffe Clavatin und Expansin offenbar identisch sind.

Zusammenfassung.

Die Gewinnung aktiver Kulturfiltrate aus Kulturen des A. clavatus und P. expansum wird beschrieben. Der Einfluß verschiedener äußerer und Ernährungsbedingungen, besonders die Anwesenheit des Kasein und seiner Aminosäuren für das Wachstum und die Hemmstoffbildung von A. clavatus wurden studiert und dabei die günstige Wirkung von Glutaminsäure festgestellt. Aus aktiven Kulturfiltraten der zwei Pilze erfolgt die Isolierung der kristallisierten Hemmstoffe. Die gleichartigen chemischen und biologischen Eigenschaften der Hemmstoffkristalle wurden beschrieben und daraus gefolgert, daß es sich in beiden Fällen offenbar um denselben Hemmstoff handelt.

Aza- und Diaza-cycloalkane*.

13. Mitteilung über vielgliedrige cyclische Verbindungen[1].

Von

A. Müller, E. Šrepel, Eugenie Funder-Fritzsche und **F. Dicher.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 29. Febr. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 13. März 1952.)

Obwohl die Aza-cycloalkane (Polymethylen-imine) mit einer mittleren Ringgliederzahl durch die Reduktion der Cyclanon-isoxime mit Lithiumaluminiumhydrid viel leichter als früher zugänglich geworden sind[2], erscheinen auch andere Darstellungen mit Rücksicht auf die Bildung von einheitlichen Dimeren, den Diaza-cycloalkanen[3], und auf die Verhältnisse beim Ringbildungsminimum von Interesse. Die Synthese der 10- bis 12gliedrigen Lactone aus den ω-Halogenfettsäuren mit Kaliumkarbonat in siedendem Methyläthylketon (bei hoher Verdünnung) gibt auffallend gute Ausbeuten[4].

In der vorliegenden Arbeit bereiteten wir im wesentlichen nach der von *K. Ziegler* und *Ph. Orth*[5] modifizierten *Marckwald*schen[6] Methode aus den N-ω-Bromalkyl-p-toluolsulfamiden, $Br(CH_2)_7NHSO_2C_3H_4CH_3$ bzw. $Br(CH_2)_9NHSO_2C_6H_4CH_3$, und Kaliumkarbonat in siedendem Amyl-

---

* Herrn Prof. Dr. *A. Zinke* zum 60. Geburtstag gewidmet.

[1] 12. Mitteilung: *A. Müller* und *W. Vanc*, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 669 (1944).

[2] *L. Ruzicka, Margit Kobelt, O. Häflinger* und *V. Prelog*, Helv. chim. Acta **32**, 544 (1949).

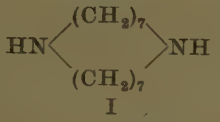
[3] Siehe hierzu *L. Ruzicka, M. W. Goldberg, M. Hürbin* und *H. A. Boekenoogen*, Helv. chim. Acta **16**, 1325f. (1933).

[4] *H. Hunsdiecker* und *H. Erlbach*, Ber. dtsch. chem. Ges. **80**, 129 (1947).

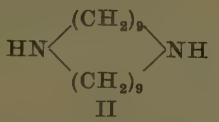
[5] Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1867 (1933).

[6] Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 3264 (1898). — Siehe hierzu auch *A. Müller* und *P. Bleier*, Mh. Chem. **56**, 391 (1930). — *A. Müller* und *L. Kindlmann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 416 (1941).

alkohol in großer Verdünnung neben den bereits bekannten Basen Azacyclooctan (Heptamethylenimin), $(CH_2)_7 > NH$, bzw. Azacyclodecan (Nonamethylenimin), $(CH_2)_9 > NH$, die noch nicht bekannten dimeren Basen 1,9-Diaza-cyclohexadecan (Cyclo-di-heptamethylen-diimin) (I) und 1,11-Diaza-cycloeikosan (Cyclo-di-nonamethylen-diimin) (II). Die Basen wurden durch eine Reihe von Derivaten charakterisiert.



I



II

Die Ausbeuten an den reinen Cyclisierungsprodukten N-p-Toluolsulfonyl-azacyclooctan, $(CH_2)_7 > NSO_2C_6H_4CH_3$, bzw. N-p-Toluolsulfonyl-azacyclodecan, $(CH_2)_9 > NSO_2C_6H_4CH_3$, betrugen etwa 60% bzw. 3% d. Th., bezogen auf das Bromalkyl-toluolsulfamid, zeigen also einen steilen Abfall vom 8gliedrigen zum 10gliedrigen Ring. Die Ausbeute an dem zugleich entstandenen dimeren Reaktionsprodukt war beim 16gliedrigen Ring niedrig, beim 20gliedrigen Ring belief sie sich auf etwa 11% d. Th. Indessen erhielten wir das N,N'-Bis-p-toluolsulfonyl-1,9-diaza-cyclohexadecan in etwa 17%iger Ausbeute aus 1,7-Dibromheptan, p-Toluolsulfamid und Kaliumkarbonat in siedendem Methyläthylketon.

Um zu prüfen, ob man durch Dehydrierung des Azacyclooctans vielleicht zu dem noch unbekannten Aza-cyclooctatetraen gelangen könnte, ließen wir Silberacetat auf Azacyclooctan in essigsaurer Lösung einwirken. Silberacetat dehydriert bekanntlich Piperidin zu Pyridin[7] und analog Anabasin zu 2,3'-Dipyridyl[8]. Wir konnten jedoch trotz Variierung der Versuchsbedingungen als Reaktionsprodukt von Azacyclooctan mit Silberacetat lediglich Pyridin in etwa 16%iger Ausbeute (als Pikrat) erfassen. Eine Gelbfärbung, die bei der Freisetzung der mit Pikrinsäure gefällten Basen durch Kaliumkarbonat auftrat und bei der katalytischen Hydrierung verschwand, deutet aber auf ungesättigte Bindungen.

Versuche zur Dehydrierung des erstmalig rein dargestellten N-Methyl-azacycloheptans[9], $(CH_2)_6 > NCH_3$, mit Silberacetat führten zu keinem Ergebnis.

[7] *J. Tafel*, Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 1621 (1892).

[8] *A. Orechoff* und *G. Menschikoff*, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 273 (1931). — Über die Oxydation von Calycanthin mit Silberacetat siehe *K. Eiter* und *Angela Nezval*, Mh. Chem. **81**, 404 (1950).

[9] Das N-Methyl-azacycloheptan hatte schon *J. v. Braun*, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 2853 (1910), in Händen. Er bereitete es aus 1,6-Dijodhexan und Methylamin, hielt es aber irrtümlich für N-Methyl-α-pipecolin. Siehe hierzu *A. Müller* und *E. Rölz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 570 (1928). — Das für die obige Methylierung benutzte Cyclo-hexamethylenimin wurde

Experimenteller Teil[10].

N-7-Bromheptyl-p-toluolsulfamid.

Reines, im Vak. getrocknetes Natrium-p-toluolsulfonsäureamid[11] wurde mit 1,7-Dibromheptan (Mole 1 : 4) in einem Schliffkolben mit Rückflußkühler und $CaCl_2$-Rohr im Ölbad auf 120 bis 125° unter öfterem Umschwenken etwa 30 Stdn. erhitzt, bis eine kleine Niederschlagsprobe auf feuchtem Lackmuspapier keine alkalische Reaktion mehr zeigte. (Zur Vermeidung der Temperaturregelung kann man mit Toluol — 1,25 ml je g Dibromheptan — unter Rückfluß lebhaft kochen, wodurch aber die Reaktionsdauer fast verdoppelt wird.)

Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser und Äther aufgenommen, die organische Schicht zur Entfernung von unverändertem p-Toluolsulfamid mehrmals mit 2 n NaOH ausgeschüttelt und schließlich alkalifrei gewaschen. Aus den letzten Waschlaugen konnte mit Salzsäure etwas N,N'-Bis-p-toluolsulfonyl-1,7-diaminoheptan (vgl. weiter unten) abgeschieden werden. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Entfernen des Wassers im Vak. wurde das unverbrauchte Dibromheptan durch Destillation bei etwa 2 Torr zurückgewonnen. Die Ausbeuten an rohem Bromheptyl-toluolsulfamid (Destillationsrückstand) betrugen bei Versuchsansätzen bis 400 g Dibromheptan etwa 90% d. Th., bezogen auf das verbrauchte Dibromheptan. Das Rohprodukt reinigten wir durch Kurzwegdestillation (Luftbadtemp. 140°) oder durch wiederholtes Auskochen mit Ligroin. Farblose Kristalle vom Schmp. 71,5° (aus Ligroin). Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in kochender 2 n NaOH.

$C_{14}H_{22}O_2NBrS$ (348,30). Ber. C 48,27, H 6,37, N 4,02, Br 22,94.
Gef. C 48,62, H 6,37, N 3,88, Br 22,96.

Aus dem mit Ligroin erschöpften Rückstand erhielten wir durch Herauslösen mit siedender Essigsäure (2 : 1) etwas *N,N'-Bis-p-toluolsulfonyl-1,7-diaminoheptan*. Farblose Kristalle. Schmp. 143° (aus Alkohol).

$C_{21}H_{30}O_4N_2S_2$ (438,59). Ber. C 57,51, H 6,90, N 6,39.
Gef. C 57,59, H 7,08, N 6,56.

N-9-Bromnonyl-p-toluolsulfamid.

Die Darstellung dieses Homologen erfolgte in etwa 50stündiger Reaktion ähnlich wie beim Bromheptyl-toluolsulfamid. Nach Abdestillieren des überschüssigen Dibromnonans wurde das Rohprodukt (etwa 76% d. Th.) mehrmals mit Petroleumbenzin ausgekocht und die nach Erkalten abgeschiedenen Anteile wiederholt aus Alkohol umkristallisiert (Entfärbungskohle). Farblose Kristalle. Schmp. 77 bis 78°.

$C_{16}H_{26}O_2NBrS$ (376,35). Ber. C 51,06, H 6,96, N 3,72, Br 21,23.
Gef. C 51,40, H 7,19, N 3,77, Br 21,14.

Apparatur für die Cyclisierungen. In einem wärmeisolierten Schliffkolben befand sich das wasserfreie Kaliumkarbonat in Amylalkohol, der mittels

---

uns seinerzeit durch Herrn Prof. Dr. *H. Hopff* von der *I. G. Farbenindustrie* Akt.-Ges., Ludwigshafen, in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.

[10] Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

[11] Dargestellt mit 2% Überschuß an p-Toluolsulfamid nach *D. H. Peacock* und *U. C. Dutta*, J. chem. Soc. London **1934**, 1303.

elektrischer Heizung stets in starkem Sieden erhalten wurde. Wesentlich ist ein regelmäßiges langsames Eintropfen der Lösung des Bromalkyl-toluolsulfamids in Amylalkohol in den ein wenig geneigten Rückflußkühler. Hierzu bewährte sich ein mit Quecksilber beschicktes Überlaufgefäß (Abb. 1, Maße in cm), welches beliebig oft mit Lösung gefüllt werden konnte. In einem Nebenweg war die Kapillare mit Schlauchstücken waagrecht eingesetzt. Durch geeignete Stellung der beiden Glashähne war es möglich, das Quecksilber (aus dem Niveaugefäß) direkt oder durch die Kapillare nach dem Überlaufgefäß zu leiten. Am oberen Ende des Kühlers war mit einem *Claisen*-Aufsatz das Eintropfrohr und eine mit Amylalkohol beschickte Sicherheitswaschflasche angeschlossen.

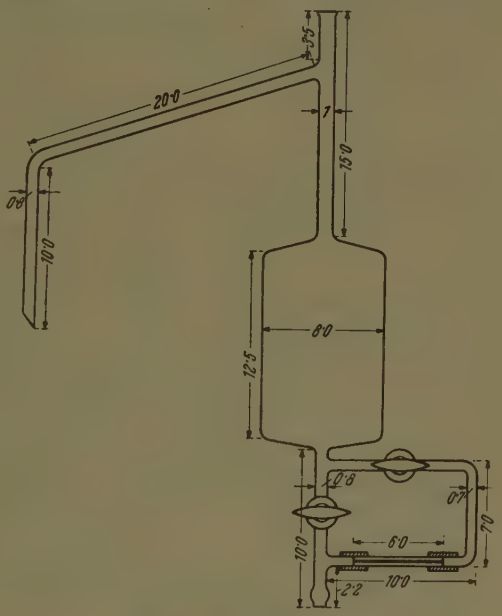


Abb. 1. Zutropfvorrichtung.

N-p-Toluolsulfonyl-azacyclooctan.

Man ließ 40 g gereinigtes Bromheptyl-toluolsulfamid in 575 ml wasserfreiem Amylalkohol (0,2 mol. Lösung) zu 159 g wasserfreiem K_2CO_3 (20fache ber. Menge) in 1590 ml siedendem Amylalkohol innerhalb 26 Stdn. zufließen und kochte danach noch etwa 6 Stdn. Nach Abdestillieren des Amylalkohols aus der von den Salzen dekantierten Lösung unter vermindertem Druck wurde der Destillationsrückstand mit den Salzen vereinigt, mit Wasser und Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, von einem geringen Niederschlag (der bei längerem Stehen ausfiel; dimeres Cyclisierungsprodukt, vgl. weiter unten) abfiltriert und die flüchtigen Anteile zuletzt bei Wasserbadtemp. unter 2 Torr verdampft. Als Rückstand blieb ein hellbraunes Öl (etwa 31 g), das in einigen Tagen durchkristallisierte. Hieraus ergaben sich nach einer Kurzwegdestillation (Luftbadtemp. 150 bis 155°) und Umkristallisieren des Destillats aus Alkohol etwa 18,3 g (60% d. Th.) reines N-p-Toluolsulfonyl-azacyclooctan[12]. Statt der Kurzwegdestillation wurde das Rohprodukt bei mehreren Versuchen mit kochendem Ligroin ausgezogen oder auch nur aus Alkohol umkristallisiert; die Ausbeuten waren aber etwas schlechter. Farblose Kristalle vom Schmp. 82,5° (aus Ligroin).

$C_{14}H_{21}O_2NS$ (267,38). Ber. C 62,88, H 7,86, N 5,24, S 11,99.
Gef. C 63,10, H 7,98, N 4,95, S 11,98.

[12] Bei kleineren Versuchsansätzen und längerer Zuflußdauer erzielten wir jedoch höhere Ausbeuten.

N,N'-Bis-p-toluolsulfonyl-1,9-diaza-cyclohexadecan.

Aus den letzten Ligroinauszügen der obigen Aufarbeitung fiel nach Abkühlen das dimere Cyclisierungsprodukt aus. In besserer Ausbeute erhielten wir dasselbe durch Zufügen einer Lösung von 6,45 g Dibromheptan und 4,27 g p-Toluolsulfamid in 125 ml Methyläthylketon zu 34,6 g K_2CO_3 in 370 ml siedendem Methyläthylketon innerhalb 72 Stdn., nachfolgendes 40stündiges Kochen und Ausziehen des nach der üblichen Aufarbeitung von der ätherischen Lösung abfiltrierten Niederschlages mit kochendem Ligroin. Ausbeute 1,12 g (17% d. Th.). Der Versuch wurde in größerem Maßstab wiederholt. — Farblose Kristalle. Schmp. 192° (aus Methanol). Im Hochvak. destillierbar.

$C_{28}H_{42}O_4N_2S_2$ (534,76). Ber. C 62,88, H 7,86, N 5,24, S 11,99.
Gef. C 62,83, H 7,98, N 5,31, S 12,15.

Molgewichtsbestimmung in Pinendibromid nach *J. Pirsch*[13]. 0,574, 0,284, 0,181 mg Sbst. in 8,805, 9,803, 8,476 mg Pinendibromid: $\Delta = 10{,}9$, 5,7, 4,3°. Mol.-Gew. gef. 484, 411, 402. Die fallenden Werte mit abnehmender Konzentration deuten auf eine Dissoziation[14].

N-p-Toluolsulfonyl-azacyclodecan und
N,N'-Bis-p-toluolsulfonyl-1,11-diaza-cycloeikosan.

Die Cyclisierung des N-9-Bromnonyl-p-toluolsulfamids in Amylalkohol[15] mit K_2CO_3 verlief am besten in kleinen Versuchsansätzen (5 g). Der nach Abtrennung von den Salzen und Abdestillieren des Amylalkohols auf ein kleines Volum abgesaugte Niederschlag bestand in der Hauptsache aus einem Gemisch des monomeren und dimeren Cyclisierungsproduktes. Die Trennung erfolgte durch Zusatz von Chloroform zur Lösung in Amylalkohol. Die Fällung enthielt dann vorwiegend das Dimere, welches durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Amylalkohol rein dargestellt werden konnte. Die Substanz aus den chloroformhaltigen Mutterlaugen ergab nach Umkristallisieren aus Äthanol das Monomere. Aus 5,9 g des rohen Gemisches wurden als farblose kristalline Substanzen erhalten 0,60 g (3% d. Th.) reines Monomeres vom Schmp. 59° und 2,22 g (11% d. Th.) reines Dimeres vom Schmp. 178 bis 179°.

$C_{16}H_{25}O_2NS$ (295,43). Ber. C 65,04, H 8,53. N 4,74.
Gef. C 65,35, H 8,87.
$C_{32}H_{50}O_4N_2S_2$ (590,86). Gef. C 65,35, H 8,72, N 4,83.

Die *Abspaltung der Toluolsulfonylreste* geschah stets durch 5- bis 6stündiges Erhitzen von *a* g reiner Substanz mit 4 *a* ml konz. Salzsäure auf 150 bis 155° im Schüttelbombenofen. Diese Methode gab reine Produkte in vorzüglichen Ausbeuten. (Versuche zur Abspaltung des Toluolsulfonylrestes aus den N-Derivaten des Piperidins und Hexamethylenimins mittels HBr, H_2SO_4 oder KOH führten zu schlechteren Ergebnissen.)

Azacyclooctan.

Farblose Flüssigkeit von piperidinähnlichem, aber milderem Geruch. Schmp. etwa — 33°. Sdp. 162°.

[13] Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 862 (1932).
[14] Siehe hierzu *A. Müller*, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 298 (1934).
[15] Ein Versuch in Benzylalkohol ergab nur harzige Produkte.

d_4^{20} 0,8895[16], n_D^{20} 1,4738[16]. Ber. M_D 35,92*[17], 36,14**[18]. Gef. M_D 35,75.

Die Löslichkeit von Azacyclooctan in Wasser ist aus dem Diagramm (Abb. 2) ersichtlich, in welches die Klarpunkte bei langsamer Abkühlung eingetragen sind. (Unterhalb etwa — 13° konnten Klarpunktsbestimmungen wegen beginnenden Erstarrens nicht mehr gemacht werden.)

Das azeotrope Gemisch Azacyclooctan — Wasser vom Siedepunkt etwa 96° unter Atmosphärendruck enthält ungefähr 45% Azacyclooctan (rohe Bestimmung).

Hydrochlorid. Farblose hygroskopische Kristalle.

Hydrobromid. Aus der Lösung der Base in absolutem Äther mit trockenem HBr, luftbeständig.

$C_7H_{16}NBr$ (194,12).
Ber. Br 41,17. Gef. Br 41,13.

Chloroplatinat. Gelbe Nadeln aus verd. Salzsäure. Zersp. 184°.

$C_{14}H_{32}N_2Cl_6Pt$ (636,39).
Ber. C 26,42, H 5,07, Pt 30,68.
Gef. C 26,65, H 5,07, Pt 30,60.

Reineckat. Zersp. etwa 204° (aus 40%igem Methanol).

$C_{11}H_{22}N_7S_4Cr$ (432,59).
Ber. C 30,54, H 5,13, Cr 12,02.
Gef. C 30,55, H 5,24, Cr 11,54.

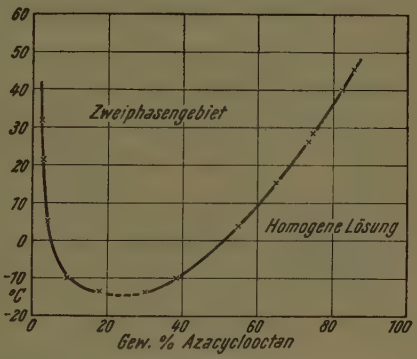


Abb. 2. Löslichkeitsdiagramm Azacyclooctan—Wasser.

N-Benzoylderivat[19]. Destilliert im Hochvak. bei 50 bis 60° (Luftbadtemp.). Schmp. 30 bis 31°.

$C_{14}H_{19}ON$ (217,30). Ber. C 77,38, H 8,81. Gef. C 77,37, H 8,81.

Phenylthioharnstoff-Derivat. Farblose Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 139 bis 140°.

$C_{14}H_{20}N_2S$ (248,38). Ber. C 67,69, H 8,12. Gef. C 67,60, H 7,74.

N-Methyl-azacyclooctan.

10 g Azacyclooctan, 15,5 ml 34,7%ige Formalinlösung und 8,2 ml Ameisensäure (Mole 1 : 2,2 : 2) wurden $3^1/_2$ Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß,

---

[16] *L. Ruzicka* und Mitarbeiter[2], 548, finden: d_4^{21} 0,8955, n_D^{21} 1,4740. — *A. Müller* und *P. Bleier*, Mh. Chem. **56**, 401 (1930), weisen — nach erstmaliger Darstellung des Heptamethylenimins in geringer Menge — auf Grund der Abweichung der gefundenen Molrefraktion vom theoretischen Wert ausdrücklich darauf hin, „daß die Base noch nicht in reinem Zustand vorliegt". Dies wurde von *L. Ruzicka, M. Hürbin, M. W. Goldberg* und *M. Furter*, Helv. chim. Acta **18**, 661, Anm. 3, (1935), offenbar übersehen.

[17] Die mit * bezeichneten Werte sind berechnet nach *W. A. Roth* und *F. Eisenlohr*, Refraktometrisches Hilfsbuch. Leipzig. 1911.

[18] Die mit ** bezeichneten Werte sind berechnet nach *A. I. Vogel, W. T. Cresswell, G. J. Jeffery* und *J. Leicester*, Chem. and Ind. **1950**, 358.

[19] Vgl. *A. Müller* und *P. Bleier*, l. c. **401**, 406.

dann 12 Stdn. im Bombenrohr auf 110 bis 115° erhitzt. Nach Aufarbeitung durch Wasserdampfdestillation und Trocknen mit KOH ergaben sich 9 g (80% d. Th.) Base. Sdp. 161°. d_4^{20} 0,8527, n_D^{20} 1,4598. Ber. M_D 40,88*, 40,98**. Gef. M_D 40,85.

Pikrat (aus Alkohol).

$C_{14}H_{20}O_7N_4$ (356,33). Ber. C 47,19, H 5,66. Gef. C 46,85, H 5,37.

N-Methyl-azacycloheptan[9].

Darstellung und Ausbeute wie beim N-Methyl-azacyclooctan. Sdp. 140°. d_4^{20} 0,8395, n_D^{20} 1,4511. Ber. M_D 36,27*, 36,33**. Gef. M_D 36,32.

Chloraurat. Hellgelbe Kristalle. Zersp. über 220°.

$C_7H_{16}NCl_4Au$ (453,23). Ber. C 18,55, H 3,56. Gef. C 18,50, H 3,72.

Pikrat (aus Wasser).

$C_{13}H_{18}O_7N_4$ (342,31). Ber. C 45,61, H 5,30. Gef. C 45,57, H 5,39.

Azacyclodecan-hydrobromid.

Dargestellt aus (0,25 g) der freien Base in absol. Äther durch Zufügen einer Lösung von trockenem HBr in absol. Äther und Umkristallisieren aus HBr-haltigem Alkohol. Seidenglänzende luftbeständige Nadeln. Zersp. oberhalb 200°.

$C_9H_{20}NBr$ (222,17). Ber. C 48,65, H 9,07, Br 35,97.
Gef. C 48,76, H 9,12, Br 35,64.

1,9-Diaza-cyclohexadecan.

Die freie Base wurde aus einem Kugelrohr im Hochvak. destilliert (Luftbadtemp. 70 bis 90°). Schmp. 26° (in zugeschmolzener Kapillare). Sie läßt in kochendem Wasser an den Dämpfen einen schwachen moschusartigen Geruch erkennen. d_4^{30} 0,9022, n_D^{30} 1,4832. Ber. M_D 71,85*, 72,28**. Gef. M_D 71,70.

Hydrochlorid (aus HCl-haltigem Alkohol). Luftbeständige farblose Kristalle.

Chloroplatinat (aus verd. HCl). Orangefarbene Nadeln. Zers. bei etwa 233°.

$C_{14}H_{32}N_2Cl_6Pt$ (636,39). Ber. C 26,42, H 5,07, Pt 30,68.
Gef. C 26,58, H 5,01, Pt 30,75.

Pikrat (aus Alkohol). Zersp. oberhalb 210°.

$C_{26}H_{36}O_{14}N_8$ (684,62). Ber. C 45,61, H 5,30. Gef. C 45,89, H 5,32.

Dinitrosamin (Reinigung durch Molekularsublimation bei etwa 50°). Farblose Kristalle. Schmp. 59°.

$C_{14}H_{28}O_2N_4$ (284,40). Ber. C 59,12, H 9,92, N 19,70.
Gef. C 59,00, H 9,85, N 19,24.

1,11-Diaza-cycloeikosan.

Die freie Base wurde 2mal im Hochvak. destilliert (Luftbadtemp. 130 bis 140°). Farblose Kristalle vom Schmp. 38° (in zugeschmolzener Kapillare).

$C_{18}H_{38}N_2$ (282,50). Ber. C 76,53, H 13,56. Gef. C 76,81, H 13,39.

Molare Schmelzpunktserniedrigung. 1,028, 0,688 mg Cyclooctanon in 18,684, 7,341 mg 1,11-Diaza-cycloeikosan gaben für Δ: 7,0, 11,3°. Daraus $E = 16{,}0$, 15,2. Der erste Wert ist (wegen der CO_2-Anziehung der Base) verläßlicher.

Hydrochlorid (aus HCl-haltigem Alkohol). Luftbeständige, seidenglänzende Nadeln.

Pikrat (aus Alkohol). Zersp. etwa 235°.

$C_{30}H_{44}O_{14}N_8$ (740,72). Ber. C 48,64, H 5,99.
Gef. C 48,48, 48,65, H 5,96, 5,76.

Versuche zur Dehydrierung von Azacyclooctan, Nachweis von Pyridin.

Wir erhitzten je 2 g Azacyclooctan in 47 ml 10%iger Essigsäure mit 23,6 g Silberacetat (Mole 1 : 8) 30 Stdn. im Schüttelbombenofen auf 126 bis 132°. Nach Abfiltrieren der gelbbraunen Lösung[20] wurden die Ag-Ionen mit NaCl ausgefällt, das Filtrat vom AgCl mit NaOH fast neutralisiert, mit Natriumacetat gepuffert und im Perforator mit Äther fraktioniert extrahiert. Die grünlichgelben (ersten) Extrakte von deutlichem Pyridingeruch wurden vereinigt, mit Na_2SO_4 getrocknet und mit Pikrinsäure versetzt. Aus 8 g Azacyclooctan ergaben sich 3,6 g rötliches Pikrat vom Schmp. 162 bis 163°, entsprechend 16,5% d. Th. als Pyridinpikrat berechnet. Nach Umkristallisieren aus Alkohol erhöhte sich der Schmp. auf 165 bis 166°. Der Mischschmp. mit einem Vergleichspräparat zeigte keine Depression.

$C_{11}H_8O_7N_4$ (308,21). Ber. C 42,86, H 2,62, N 18,18.
Gef. C 42,92, H 2,70, N 18,08.

Die aus dem Pikrat in Freiheit gesetzte Base gab ein $HgCl_2$-Doppelsalz, welches nach Umkristallisieren aus verd. HCl für sich oder in der Mischprobe mit einem aus Pyridin hergestellten Präparat bei 178° schmolz[21].

Das einmal aus Alkohol umkristallisierte Pikrat schüttelten wir mit Äther, K_2CO_3[22] und wenig Wasser und verdampften aus der mit K_2CO_3 getrockneten grünlichgelben Lösung nach Zusatz von 90%iger Essigsäure den Äther im Vak. Bei der Hydrierung mit PtO_2 und H_2 wurden wenig über 6 Atome Wasserstoff aufgenommen, wobei die grünlichgelbe Farbe allmählich verschwand.

Das entstandene Piperidin führten wir in das bekannte N-p-Toluolsulfonylpiperidin über, dessen Schmp. bei 99 bis 100° lag.

$C_{12}H_{17}O_2NS$ (239,33). Ber. C 60,22, H 7,16, N 5,85, S 13,40.
Gef. C 60,19, H 7,24, N 5,47, S 13,38.

Ein anderer Teil der obigen ätherischen Lösung hinterließ nach Verdampfen des Äthers und des Pyridins im Vak. einen geringen dunkelgelben Rückstand, der an der Luft nach einigen Minuten verharzte.

---

[20] Der Niederschlag enthielt neben Silber alkalilösliche höher molekulare N-haltige Substanzen.

[21] *A. Ladenburg*, Liebigs Ann. Chem. **247**, 5 (1888).

[22] Mit KOH statt K_2CO_3 färbte sich die wäßr. Schicht dunkelbraun, während die ätherische Schicht die grünlichgelbe Farbe verlor.

Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen und verwandten Verbindungen. Mitteilung X[1a]: Partielle Halogenabspaltung[2].

Von

R. Riemschneider[3].

Aus dem Chemischen Institut der Freien Universität, Berlin-Dahlem.

(Eingelangt am 17. Dez. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jan. 1952.)

Aus Polyhalo- und Polyheterohalo-cyclohexanen (I) lassen sich durch Erhitzen mit Zinkstaub in Alkoholen benachbarte Halogenatome abspalten. Zum Beispiel erhielt Verfasser bei Anwendung dieser seit langem bekannten Reaktion auf β-, γ-, δ- und ε-1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexan, α-, β-, γ-1,2,3,4,5,6-Hexabrom-cyclohexan sowie auf die (durch gleichzeitige Einwirkung von Brom und Chlor auf Benzol in geeigneten Mengenverhältnissen hergestellten[1b]) fünf 1,2,3,4,5,6-Hexaheterohalo-cyclohexane:

Dibrom-tetrachlor-cyclohexan vom Schmp. 122°[4] (II),
Dibrom-tetrachlor-cyclohexan vom Schmp. 159° (III),
d,l-Dibrom-tetrachlor-cyclohexan vom Schmp. 176° (IV),
Dibrom-tetrachlor-cyclohexan vom Schmp. 285° (V),
d,l-Tetrabrom-dichlor-cyclohexan vom Schmp. 202° (VI)

in jedem Falle *Benzol*[1c] [Gl. (A) bis (D)], während α-1,1,2,4,4,5-Hexachlor-cyclohexan (VII) und α-1,4-Dichlor-1,2,4,5-tetrabrom-cyclohexan (VIII) bei dieser Behandlung unter Abspaltung von vier Halogenatomen

---

[1] *R. Riemschneider:* a) Mitt. VIII und IX, Z. Naturforschg. **7** b, 125 (1952); b) unveröffentlicht; c) Mitt. III, Z. Naturforschg. **5** b, 307 (1950); Mitt. IV und V ebenda **6** b, 48, 460 (1951); d) Anz. Schädlingskunde **24**, 145 (1951); Angew. Chem. **63**, 488 (1951); e) Mitt. XII, Liebigs Ann. Chem. 1952 (im Druck); g) Mitt. VII, Z. Naturforschg. **6** b, 415 (1951); h) Mitt. XIV, Anz. Schädlingskunde (im Druck).

[2] Auszugsweise vorgetragen auf der GDCh. in Köln am 28. Sept. 1951. Vgl. auch Mitt. VIII und IX[1], besonders Fußn te 20.

[3] Anschrift des Verfassers: Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

in *1,4-Dichlor-cyclohexadien-(1,4)* (IX) übergingen[1c] [Gl. (E) und (F)]. Bei sämtlichen Versuchen wurde mit überschüssigem Zinkstaub in Methanol gearbeitet (KPG.-Rührer). Die bromhaltigen Verbindungen erwiesen sich reaktionsfähiger als die Hexachlorcyclohexane. — Die Umsetzungen von I und Zink verlaufen unter geeigneten Bedingungen auch in Wasser praktisch quantitativ. (Die refraktometrische Untersuchung der bei solcher Zinkstaubbehandlung von 1,1,2,3,4,5,6-Heptachlor-cyclohexanen und I erhaltenen Chlorbenzol-Benzol-Gemische gestattet die quantitative Bestimmung von Hepta-Isomeren neben I[1h]).

Gl. (A): $C_6H_6Cl_6 \xrightarrow[-\,6\,Cl]{} C_6H_6$,

Gl. (B): $C_6H_6Br_6 \xrightarrow[-\,6\,Br]{} C_6H_6$,

Gl. (C): $C_6H_6Cl_4Br_2 \xrightarrow[-\,6\,Hal.]{} C_6H_6$,

Gl. (D): $C_6H_6Cl_2Br_4 \xrightarrow[-\,6\,Hal.]{} C_6H_6$,

Gl. (E): $C_6H_6Cl_6 \xrightarrow[-\,4\,Cl]{} C_6H_6Cl_2$ (IX),

Gl. (F): $C_6H_6Cl_2Br_4 \xrightarrow[-\,4\,Br]{} C_6H_6Cl_2$ (IX).

Der konstitutionsbedingten sogenannten „partiellen Halogenabspaltung" bei der Umwandlung von VII oder VIII in IX läßt sich, wie im folgenden gezeigt wird, die *echte partielle Halogenabspaltung* gegenüberstellen, die zu halogenärmeren, aber gegenüber Zinkstaub noch reaktionsfähigen I-Derivaten führt und die auf Konfigurationsunterschieden (pp, ee, ep[5]) mehrerer Halogenatompaare und bzw. oder der Anwesenheit verschiedener Halogene in I-Verbindungen basiert. Voraussetzung für die Isolierung der nach Gl. (G) und (H) [sowie Gl. (J)] entstehenden ungesättigten Chlorkohlenwasserstoffe X, XII und XIV wäre $K_1 \gtrsim K_2$.

Mit der Isolierung der vermutlich äußerst reaktionsfähigen (in keiner Weise mit IX vergleichbaren) Dichlorcyclohexadiene $C_6H_6Cl_2$ (XI) ist nicht zu rechnen. Entsprechendes finden wir bei der partiellen Halogenwasserstoffabspaltung aus I-Verbindungen: Ausgehend vom γ- und δ-1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexan konnte Verfasser zu Pentachlorcyclohexenen, nicht jedoch Tetrachlorcyclohexadienen gelangen[1a, d].

---

[4] Sämtliche Temperaturangaben in Celsiusgraden. — II und IV wurden aus Methanol, III und VI aus Chloroform umkristallisiert.

[5] e (= equatorial) und p (= polar) bezeichnen die Stellung der Halogenatome am Cyclohexanring (Sesselform). Z. B. bedeutet 3 e: Cl-Atom in äquatorialer Stellung am C-Atom 3. Für e und p sind in der Literatur auch die Zeichen $\varkappa$ ($\varkappa\varepsilon\acute{\iota}\mu\varepsilon\nu o\varsigma$ = liegend) und ε ($\grave{\varepsilon}\sigma\tau\mu\iota\kappa\tilde{\omega}\varsigma$ = aufgerichtet) in Gebrauch.

Gl. (G): $C_6H_6Cl_6 \xrightarrow[-2\,Cl]{K_1} C_6H_6Cl_4$ (X) $\xrightarrow[-2\,Cl]{K_2} C_6H_6Cl_2$ (XI) $\xrightarrow[-2\,Cl]{K_3} C_6H_6$,

Gl. (H): $C_6H_8Cl_4 \xrightarrow[-2\,Cl]{K_1} C_6H_8Cl_2$ (XII) $\xrightarrow[-2\,Cl]{K_2} C_6H_8$ (XIII),

Gl. (J): $C_6H_6Cl_4Br_2 \xrightarrow[-2\,Br]{K_1} C_6H_6Cl_4$ (XIV) $\xrightarrow[-2\,Cl]{K_2} C_6H_6Cl_2$ (XI) $\xrightarrow[-2\,Cl]{K_3} C_6H_6$.

Partielle Halogenabspaltung wird bei Polychlor- oder Polybromcyclohexanen begünstigt sein, wenn die darin vorhandenen Halogenatompaare getrennt und konfigurativ verschieden sind. Da zwei benachbarte Bromatome im allgemeinen leichter mit Zinkstaub reagieren als zwei benachbarte Chloratome, ist bei entsprechenden Polychlorbromcyclohexanen mit einer Verstärkung oder Abschwächung dieses Effektes zu rechnen. Über die Frage nach der Reaktionsfähigkeit einer CHBr—CHCl-Gruppe im Vergleich zur CHBr—CHBr- und CHCl—CHCl-Gruppe (mit oder ohne Berücksichtigung der ee-, pp- und ep-Stellung[5] der Halogenatome) liegen keine Angaben im Schrifttum vor. Quantitative Untersuchungen in dieser Richtung führen wir zur Zeit unter Verwendung von 1,2-Dihalo-, 1,2,3,4-Tetrachlor-, 1,2,3,4-Tetrabrom-, 1,2,3,4-Tetraheterohalo-cyclohexanen, 1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexanen und anderen I-Derivaten durch.

Beispiele für partielle Halogenabspaltung.

Als geeignete Verbindungen für partielle Halogenabspaltung erwiesen sich im Rahmen unserer Untersuchungen über die Konstitutions- und Konfigurationsbestimmung von I-Körpern einige Tetra(hetero)halo- und Hexaheterohalo-cyclohexane.

Tetra(hetero)halo-cyclohexane. Beim 8stündigen Erhitzen von Tetrachlorcyclohexan vom Schmp. 174°[4] (XVIII) mit Zinkstaub in Methanol blieb die Hauptmenge des angewandten XVIII unverändert; in sehr geringer Menge ließ sich jedoch aus dem bei diesem Versuch erhaltenen Reaktionsprodukt eine Dichlorverbindung isolieren, die als *4,5-Dichlor-cyclohexen-(1)* vom Schmp. 43 bis 44°[4] (XII) identifiziert werden konnte [Gl. (H), Stufe 1]. Durch Steigerung der Reaktionstemperatur — Verwendung von Propyl- statt Methylalkohol — konnte XII in besserer Ausbeute erhalten werden (zusammen mit Cyclohexadien-(1,4) (XIII) [Gl. (H)], und zwar aus 50 g XVIII und 150 g Zinkstaub in 200 ccm

siedendem Propanol bei einer Reaktionsdauer von 3 Stdn. 2,5 g XII und 6 g XIII). Versuche mit 1,2-Dibrom-4,5-dichlor-cyclohexan vom Schmp. 173° (XIX) [Gl. (N)] und 1,2,4,5-Tetrabrom-cyclohexan vom Schmp. 185° (XX) in Methanol verliefen analog und führten zu XII bzw. der XII entsprechenden Dibromverbindung (XXI). Im Falle der

$$\text{Gl. (K):}\quad C_6H_8Cl_2Br_2 \xrightarrow[-2\,Br]{} C_6H_8Cl_2\ \text{(XII)},$$

$$\text{Gl. (L):}\quad C_6H_8Br_4 \xrightarrow[-2\,Br]{} C_6H_8Br_2\ \text{(XXI)}$$

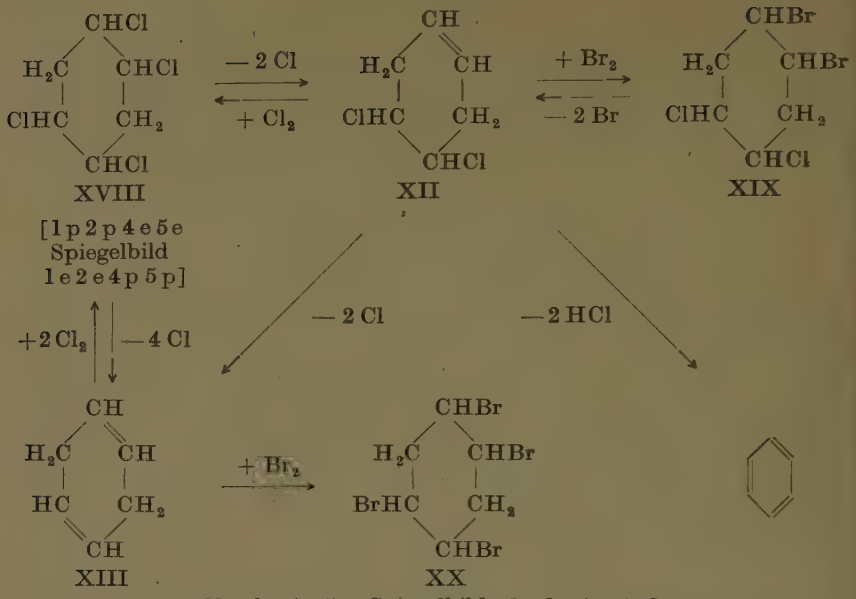
Umsetzung von XIX war die Zwischenstufe XII besonders leicht zu erhalten [Gl. (K)], da hier eine gemischthalogenierte Verbindung mit getrennten Halogenatompaaren (verschiedener Konfiguration) vorliegt. Die unterschiedliche Reaktionsfähigkeit der beiden CHX—CHX-Gruppen in XVIII und XX gegenüber Zinkstaub [Gl. (H), Stufe 1 und Gl. (L)] ist ausschließlich darauf zurückzuführen, daß die Halogenatome in 1,2-Stellung eine andere Konfiguration besitzen als in 4,5-Stellung, und zwar pp bzw. ee gegenüber ee bzw. pp[1e, 5].

Hexaheterohalo-cyclohexane. Auf Grund der eingangs angestellten Überlegungen schienen Verfasser einige der durch gleichzeitige Bromierung und Chlorierung von Benzol hergestellten 1,2,3,4,5,6-Hexaheterohalocyclohexane[1b] sowie durch Bromierung von Pentachlorcyclohexenen erhaltenen 1,2-Dibrom-pentachlor-cyclohexane[1a] für partielle Halogenabspaltung geeignet zu sein [l. c. Gl. (10)]. In einer Anzahl von Versuchen ermittelten wir die Bedingungen, unter denen sich zwei Halogenatome aus Dibrom-tetrachlor-cyclohexan vom Schmp. 159° (III) abspalten lassen. Das erhaltene Reaktionsprodukt wurde zerlegt. Aus der bei 1 mm zwischen 70 und 80° übergehenden Fraktion konnte in kleiner Menge eine Tetrachlorverbindung abgetrennt werden, die sich als *3,4,5,6-Tetrachlor-cyclohexen-(1)* vom Schmp. 30° (Sdp.$_1$: 74 bis 78°) (XIV) erwies. Da III bei der Bromierung von XIV zurückgebildet wird, ist III ein Isomeres der Reihe der 1,2-Dibrom-3,4,5,6-tetrachlor-cyclohexane.

Über das Verhalten von II, IV, V, VI und anderen Hexa- und Hepta-(hetero)halocyclohexanen gegenüber Zinkstaub und die Konstitution und Konfiguration dieser Verbindungen wird Verfasser an anderer Stelle ausführlich berichten.

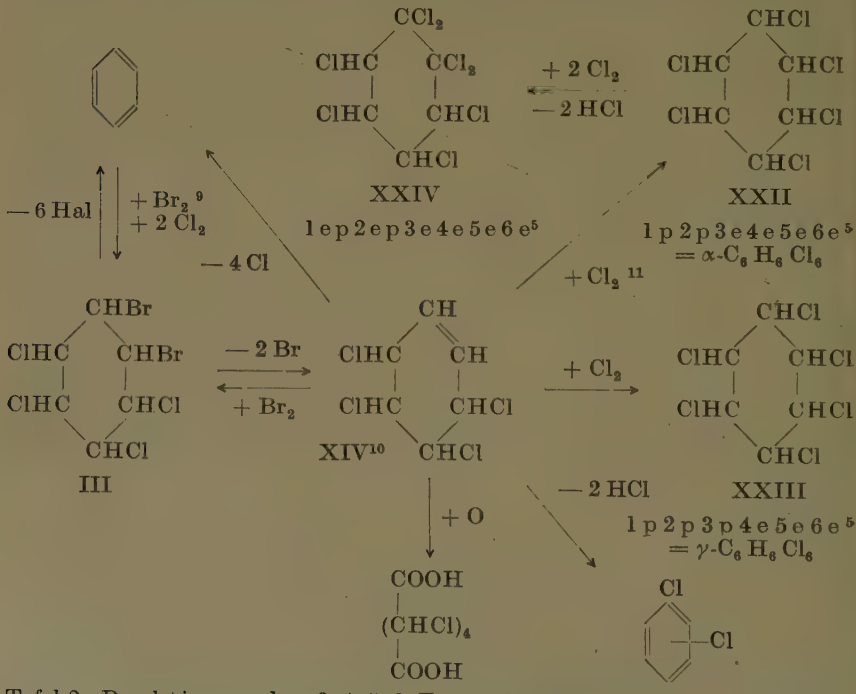
Konstitution der durch partielle Halogenabspaltung entstandenen Reaktionsprodukte.

Dichlor-cyclohexen vom Schmp. 43 bis 44° (XII). Die Konstitution von XII konnte durch folgende Versuche belegt werden [Gl. (M) bis (P), Tafel 1].



[1p2p4e5e Spiegelbild: 1e2e4p5p]

Tafel 1. Reaktionen des 4,5-Dichlor-cyclohexens-(1) (XII).



Tafel 2. Reaktionen des 3,4,5,6-Tetrachlor-cyclohexens-(1) (XIV).

Gl. (M): $C_6H_8Cl_2 \xrightarrow{+\,Cl_2} C_6H_8Cl_4$ (XVIII),

Gl. (N): $C_6H_8Cl_2 \xrightarrow{+\,Br_2} C_6H_8Cl_2Br_2$ (XIX),

Gl. (O): $C_6H_8Cl_2 \xrightarrow[-\,2\,Cl]{} C_6H_8$ (XIII) $\xrightarrow{+\,2\,Br_2} C_6H_8Br_4$ (XX),

Gl. (P): $C_6H_8Cl_2 \xrightarrow[-\,2\,HCl]{} C_6H_6$.

Durch Chlorierung von XII in Tetrachlorkohlenstoff unter Eiskühlung ließ sich XVIII zurückerhalten [Gl. (M)]. Die beiden Halogenatome des durch Zinkstaubeinwirkung auf XVIII hergestellten XII konnten bei erneuter Zinkstaubbehandlung ebenfalls abgespalten werden; aus dem dabei entstandenen XIII ließ sich XX durch Bromierung ausfällen [Gl. (O)]. Bei Alkalieinwirkung ging XII unter Abspaltung von 2 Mol HCl[6] in Benzol über [Gl. (P), vgl. auch Tafel 1]. Eine ausführliche Diskussion dieser für die Konstitutions- und Konfigurationsermittlung von XVIII[7] auf chemischem Wege wichtigen Versuche ist in Mitt. XII[1e] erfolgt.

Tetrachlorcyclohexen vom Schmp. 30° (XIV). Die Konstitution von XIV[9] wurde durch folgende Versuche sichergestellt [Gl. (Q) bis (V), Tafel 2].

Gl. (Q): $C_6H_6Cl_4 \xrightarrow{+\,Br_2} C_6H_6Cl_4Br_2$ (III),

Gl. (R): $C_6H_6Cl_4 \xrightarrow{+\,Cl_2} C_6H_6Cl_6$ (XXII und XXIII),

Gl. (S): $C_6H_6Cl_4 \xrightarrow[-\,2\,HCl]{+\,3\,Cl_2} C_6H_4Cl_8$ (XXIV),

Gl. (T): $C_6H_6Cl_4 \xrightarrow[-\,2\,Cl]{} C_6H_6Cl_2 \xrightarrow[-\,2\,Cl]{} C_6H_6$,

Gl. (U): $C_6H_6Cl_4 \xrightarrow[-\,2\,HCl]{} C_6H_4Cl_2$[8],

Gl. (V): $C_6H_6Cl_4 \xrightarrow{O} COOH—(CHCl)_4—COOH$.

[6] Titrimetrisch bestimmt.

[7] XVIII = d,l-α-1,2,4,5-Tetrachlor-cyclohexan der Konfiguration 1 p 2 p 4 e 5 e[1e].

[8] Das p-Isomere dürfte gar nicht oder nur in geringen Mengen im XIV-Dehydrochlorierungsprodukt vorhanden sein.

[9] Die Herstellung von III aus Benzol erfolgte *nicht* unter Verwendung von Brom und Chlor im molaren Verhältnis 1 : 2. Eine Rolle spielt u. a. das Verhältnis von Halogenen : Benzol.

[10] XIV ist nicht einziges Reaktionsprodukt[1b].

[11] Hauptreaktion.

Bei der Bromierung von XIV in Tetrachlorkohlenstoff wurde III zurückgebildet [Gl. (Q)]. Die milde kurzzeitige Chlorierung von XIV bei 15 bis 25° führte zu einem Gemisch von α- und γ-1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexan (XXII und XXIII)[12] [Gl. (R)]. XXII war Hauptprodukt. Man vergleiche in diesem Zusammenhang die Überlegungen, die Verfasser in Mitt. VIII und IX[1a] über die gegenseitige Umwandlung stereoisomerer Hexachlorcyclohexane angestellt hat (l. c. Tafel 3). Aus dem stärker chlorierten Produkt (Einwirkungsdauer 20 Stdn. statt < 25 Min.) ließ sich 1,1,2,2,3,4,5,6-Oktachlor-cyclohexan der Konfiguration 1 ep 2 ep 3 e 4 e 5 e 6 e[5] vom Schmp. 150° (XXIV) isolieren [Gl. (S)], *nicht* dagegen gleichzeitig auch 1,1,2,3,4,4,5,6-Oktachlor-cyclohexan der Konfiguration 1 ep 2 e 3 e 4 ep 5 e 6 e vom Schmp. 260° (XXV), womit die intermediäre Bildung von XXII (1 p 2 p 3 e 4 e 5 e 6 e) und die Abwesenheit von β-, δ- und ε-1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexan (XXVI = = 1 e 2 e 3 e 4 e 5 e 6 e; XXVII = 1 p 2 e 3 e 4 e 5 e 6 e und XXVIII = = 1 p 2 e 3 e 4 p 5 e 6 e) in dem gemäß Gl. (R) hergestellten XIV-Chlorierungsprodukt indirekt bewiesen waren; das bei Anwesenheit von XXVI, XXVII und XXVIII im XIV-Chlorierungsprodukt (mit)-entstehende, schwerlösliche XXV wäre kaum zu übersehen gewesen. — Bei der Zinkstaubbehandlung von XIV erhielten wir Benzol [Gl. (T)], bei Alkalieinwirkung unter Abspaltung von 2 Mol HCl[6] ein Gemisch von Dichlorbenzolen [Gl. (U)]. Ob sämtliche drei Dichlorbenzol-Isomeren gebildet werden[8] und welches Isomere Hauptprodukt ist, untersuchen wir noch. Durch milde Permanganatoxydation von XIV konnte die vom Verfasser früher beschriebene[1] 1,2,3,4-Tetrachlor-adipinsäure vom Zersetzungspunkt 270 bis 271° erhalten werden [Gl. (V)]. Vgl. auch Tafel 2.

Experimenteller Teil[13].

1. Zinkstaub (XXX)-behandlung von:

a) α-1,1,2,4,4,5-Hexachlor-cyclohexan vom Schmp. 145°[14] (VII). 8,1 g VII und 21 g XXX wurden in 65 ccm Methanol (XXXI) aufgeschlämmt und unter Rühren 75 Min. rückfließend erhitzt. Noch heiß wurde die Lösung von überschüssigem XXX abfiltriert, XXX nochmals mit 30 ccm XXXI ausgekocht und wieder filtriert. Die vereinigten Filtrate wurden mit 100 bis 150 ccm Wasser versetzt, wobei ein voluminöser weißer Niederschlag ausfiel, aus dem sich nach Auflösen in Eisessig (zur Entfernung der Zinksalze) durch Zugabe von Wasser 1,4-Dichlor-cyclohexadiën-(1,4) (IX) ausfällen ließ; nach Auswaschen mit Wasser und Umkristallisieren aus 95%igem Äthylalkohol schmolz IX bei 63°. Ausbeute 85%. IX ist sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, hygroskopisch, leicht flüchtig und besitzt einen angenehmen charakteristischen Geruch.

[12] XXIII (= Gammexan) wurde durch Insektentest nachgewiesen.

[13] Den Herren cand. chem. *A. Brauner*, *H. Drescher* und *M. Bäker* sei für ihre Mitarbeit bei der Durchführung der Versuche bestens gedankt.

[14] Herstellungsvorschrift: Mitt. II, Z. Naturforschg. 5 b, 246 (1950).

IX = $C_6H_6Cl_2$ (149). Ber. C 48,3, H 4,06, Cl 47,6.
Gef. C 47,9, H 4,10, Cl 47,4.

b) *δ-1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexan vom Schmp. 138°*[15] *(XXVII).* 3 g XXVII und 17 g XXX wurden in 30 ccm XXXI aufgeschlämmt und unter Rühren 90 Min. rückfließend erhitzt. Die heiß vom überschüssigen XXX abfiltrierte Lösung wurde bis zur Abscheidung des Benzols mit Wasser verdünnt. Das ausgeschiedene Benzol wurde abgetrennt und durch Überführung in Anilin identifiziert. — Beim Arbeiten in Wasser (an Stelle von XXXI) konnte nach Ansäuern das Benzol abdestilliert und nach Trennen, Trocknen mit $CaCl_2$ durch Bestimmung des Brechungsindex identifiziert werden[1h].

Entsprechend verfuhren wir mit anderen 1,2,3,4,5,6-Hexa(hetero)-halocyclohexanen, zum Teil unter Einhaltung kürzerer Versuchszeiten.

c) *d,l-α-1,2,4,5-Tetrachlor-cyclohexan vom Schmp. 174°*[16] *(XVIII). In Methanol (XXXI).* 15 g XVIII und 35 g XXX wurden in 100 ccm XXXI 8 Stdn. rückfließend erhitzt und noch heiß von überschüssigem XXX abfiltriert. Der nach reichlichem Wasserzusatz zum Filtrat ausgefallene und abgesaugte Niederschlag wurde zur Befreiung von XXX-Salzen in Eisessig gelöst und durch Zugabe von viel Wasser wieder ausgefällt. Durch Umkristallisieren aus Heptan konnte 10,5 g XVIII zurückerhalten werden. Beim Abdunsten der Heptan-Mutterlauge hinterblieben 0,7 g Kristalle vom Schmp. 40°, die nach Umkristallisieren aus XXXI bei 43 bis 44° schmolzen. Es handelte sich um das charakteristisch riechende 4,5-Dichlor-cyclohexen-(1) (XII).

XII = $C_6H_8Cl_2$ (151). Ber. C 47,7, H 5,30, Cl 47,0.
Gef. C 47,6, H 4,84, Cl 46,7.

In Propanol (XXXII). 50 g XVIII und 150 g XXX wurden in 200 ccm XXXII vom Sdp. 97° 3 Stdn. rückfließend erhitzt und noch heiß vom überschüssigen XXX abfiltriert. Beim Verdünnen des Filtrats mit viel Wasser schied sich ein gelbes Öl ab, das nach Trocknen mit $CaCl_2$ destilliert wurde. Zwischen 75 und 90° gingen 50 g Öl über, das durch Wasserwäsche von restlichem XXXII befreit wurde. Bei Rektifikation konnten 6 g Cyclohexadiën vom Sdp. 80 bis 85° (XIII) erhalten werden. Der nach einiger Zeit erstarrte Destillationsrückstand schmolz nach 2maligem Umkristallisieren aus XXXI bei 43 bis 44°: 2,5 g XII. Mischschmp. mit dem im vorstehenden Methanolversuch erhaltenen Präparat: 42 bis 43°.

d) *Dibrom-tetrachlor-cyclohexane.* Über die Einwirkung von XXX auf II bis VI wird an anderer Stelle zusammenfassend berichtet werden[1b]. Zur Überführung von II bis VI in Benzol reicht die unter 1 b gegebene Vorschrift aus (kürzere Versuchszeiten).

XIV = $C_6H_6Cl_4$ (220). Ber. C 32,8, H 2,73, Cl 64,5.
Gef. C 32,5, H 2,66, Cl 64,2.

2. Chlorierung von:

a) *1,4-Dichlor-cyclohexadiën-(1,4) (IX).* In eine eisgekühlte Lösung von 1,7 g Chlor in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff (XXXV) wurden 1,5 g gepulvertes

[15] Herstellungsvorschrift: 9. Beih., 1. Erg.-Bd. zur „Pharmazie", S. 750 bis 751, 1949. Zur Chemie von XXVII vgl. l. c. Fußnote 1 a.

[16] Herstellungsvorschrift: l. c. Fußnote 1 e und Angew. Chem. 64, 30 (1952).

IX bei 0 bis 5° unter Belichtung mit einer 200-Watt-Lampe langsam eingetragen. Nach einigen Stdn. wurde XXXV abdestilliert und der Rückstand 3mal aus XXXI umkristallisiert, wobei zirka 2 g α-1,1,2,4,4,5-Hexachlor-cyclohexan vom Schmp. 145 bis 146° (VII) erhalten werden konnten. Mischschmp. mit einem aus Cyclohexan-Chlorierungsprodukten isolierten VII: 145°.

Unter anderen Versuchsbedingungen konnte ein Nebenprodukt gefaßt werden, wahrscheinlich das VII-Isomere der Konfiguration 1 ep 2 p 4 ep 5 e (Spiegelbild: 1 ep 2 e 4 ep 5 p)[1h].

b) 4,5-Dichlor-cyclohexen-(1) (XII). 0,3 g XII wurden in 3 ccm XXXV gelöst und bei starkem Sonnenlicht mit einigen Tropfen einer gesättigten Lösung von Chlor in XXXV versetzt. Nachdem zu der nach wenigen Min. entfärbten Reaktionslösung nochmals einige Tropfen der Chlorlösung gegeben worden waren, schieden sich Kristalle ab. Der nach Abdunsten von XXXV verbleibende Rückstand wurde aus XXXI umkristallisiert: 0,4 g XVIII[1e] vom Schmp. 174°. Mischschmp. mit dem aus Cyclohexan-Chlorierungsprodukten hergestellten XVIII: 174°.

c) Cyclohexadiën-(1,4) (XIII). Zu 3 g XIII-Rohprodukt (Propanolversuch Nr. 1c) in 30 ccm XXXV wurde unter Eiskühlung tropfenweise eine gesättigte Chlor-XXXV-Lösung gegeben, bis Chlor im Überschuß vorhanden war (keine Wärmeabgabe mehr). Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt und aus XXXI umkristallisiert: 5 g XVIII vom Schmp. 174°. Mischschmp. wie unter 2b.

Beim Abdampfen von XXXV blieben 1,5 g eines gelben Öles zurück, aus dem ein XVIII-Isomeres isoliert werden konnte.

d) 3,4,5,6-Tetrachlor-cyclohexen-(1) vom Schmp. 30° (XIV). Kurzzeitige Chlorierungsdauer. Zu 0,8 g XIV in 30 ccm XXXV wurde bei 15 bis 25° unter Belichtung tropfenweise die berechnete Menge einer gesättigten Chlor-XXXV-Lösung gegeben. Die Lösung entfärbte sich innerhalb 15 Min. Die ausgeschiedenen und abgesaugten Kristalle schmolzen nach 2maligem Umkristallisieren aus XXXI bei 158°: d,l-α-1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexan (XXII). Der nach Abdampfen von XXXV erhaltene Rückstand enthielt ebenfalls vorwiegend XXII. XXII wiesen wir qualitativ und quantitativ durch Behandlung des Gesamtrückstandes mit l-Brucin in Aceton nach, wobei ein optisch-aktives Reaktionsprodukt entsteht. Einzelheiten darüber in Mitt. XIV dieser Reihe [diese Z. (in Druck)]. Das XIV-Chlorierungsprodukt (Gesamtrückstand) enthielt 86 bis 91% XXII. Über den Nachweis und die quantitative Bestimmung von γ-1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexan (XXIII) im Gesamtrückstand vgl. Vers.-Nr. 6 dieser Arbeit.

20stündige Chlorierungsdauer. In eine Lösung von 1 g XIV in 50 ccm XXXV wurde bei 0° unter Rühren und Belichtung mit einer 200-Watt-Lampe 20 Stdn. lang sehr langsam Chlor eingeleitet. Der nach Abdestillieren vom XXXV im Vak. erhaltene, mit wenig Äther gewaschene Rückstand wurde durch Erhitzen mit Äthylalkohol in Lösung gebracht. Durch Einengen konnte daraus eine ab 85° schmelzende Kristallfraktion abgeschieden werden, die sich nach häufigem Umkristallisieren aus Äthylalkohol als 1,1,2,2,3,4,5,6-Oktachlor-cyclohexan vom Schmp. 150° (XXIV) erwies. Mischschmp. mit dem aus β-1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexan hergestellten Präparat[1g]: 150°. Die Bildung des in Äthylalkohol schwerlöslichen 1,1,2,3,-4,4,5,6-Oktachlor-cyclohexans vom Schmp. 260° (XXV) konnte *nicht* nachgewiesen werden. Entsprechend verliefen Versuche der Weiterchlorierung des Rückstandes, der durch milde XIV-Halogenierung erhalten worden war.

3. Bromierung von:

a) 1,4-Dichlor-cyclohexadiën-(1,4) (IX). Eisgekühlte Lösungen von 2,1 g Brom in 20 ccm XXXV und 1,0 g IX in der gleichen Menge XXXV wurden bei 0° unter Belichtung langsam zusammengegeben (Reaktionstemp. unter + 5°). Die nach 4 Stdn. aus der fast völlig entfärbten und nötigenfalls eingeengten Lösung ausgefallenen weißen Nadeln wurden 3mal aus XXXI umkristallisiert. Die Ausbeute an α-1,2,4,5-Tetrabrom-1,4-dichlor-cyclohexan vom Schmp. 198 bis 199° (VIII) betrug 1,8 g.

$C_6H_6Cl_2Br_4$ (468,6). Ber. C 15,4, H 1,28. Gef. C 15,1, H 1,41.

Über weitere Versuche mit VIII ist bereits in Mitt. V, Z. Naturforschg. 6 b, 410 (1951) berichtet worden.

b) 4,5-Dichlor-cyclohexen-(1) (XII). Zu 0,1 g XII in 3 ccm Eisessig wurden bei Zimmertemp. 0,11 g Brom in 2 ccm Eisessig gegeben. Unter sofortiger Entfärbung schieden sich weiße Kristalle ab. Das nach Wasserzusatz abgesaugte und mehrfach aus Alkohol umkristallisierte 1,2-Dibrom-4,5-dichlor-cyclohexan schmolz bei 172 bis 173° (XIX).

XIX = $C_6H_8Cl_2Br_2$ (311). Ber. C 23,1, H 2,57. Gef. C 23,3, H 2,98.

c) Cyclohexadiën-(1,4) (XIII). Zu 3 g XIII-Rohprodukt (Propanolversuch Nr. 1 c) in 30 ccm XXXV wurde unter Eiskühlung tropfenweise eine Brom-XXXV-Lösung gegeben. Es trat *sofortige* Entfärbung und Kristallabscheidung ein. Durch Abfiltrieren und Umkristallisieren aus XXXV konnten 10 g d,l-α-1,2,4,5-Tetrabrom-cyclohexan vom Schmp. 185°[1e] (XX) erhalten werden.

d) 3,4,5,6-Tetrachlor-cyclohexen-(1) (XIV). Lösungen von 1,7 g Brom und 2,2 g XIV in je 10 g XXXV wurden zusammengegeben, mit einer 200-Watt-Lampe belichtet und nach 10 Stdn. durch Abdampfen von XXXV befreit. Aus dem Rückstand (3,1 g) erhielten wir durch Umkristallisieren aus Chloroform 0,8 g 1,2-Dibrom-3,4,5,6-tetrachlor-cyclohexan vom Schmp. 159° (III).

III = $C_6H_6Cl_4Br_2$ (380). Ber. C 19,0, H 1,58. Gef. C 18,9, H 1,66.

Aus dem Rückstand konnte ein zweites Dibrom-tetrachlor-cyclohexan isoliert werden[10].

4. Alkalibehandlung von:

a) 1,4-Dichlor-cyclohexadiën-(1,4) (IX), 4,5-Dichlor-cyclohexen-(1) (XII) und 3,4,5,6-Tetrachlor-cyclohexen-(1) (XIV). Abgewogene Mengen IX, XII bzw. XIV wurden 2 Stdn. mit 0,5 bzw. 1,0 n äthylalkohol. Kalilauge am Rückfluß erhitzt. Die Bestimmung der abgespaltenen HCl-Menge erfolgte durch Titration mit 0,1 n HCl.

Einwaage	mg HCl abgespalten		Mole HCl abgespalten
	ber.	gef.	
39 mg IX	9,5	9,2	0,96
35 mg IX	8,5	8,2	0,96
41 mg XII ...	19,8	19,7	1,99
29 mg XII ...	14,0	14,1	2,02
25 mg XIV ...	8,3	8,2	1,98
30 mg XIV ...	9,95	9,75	1,96

b) Die Untersuchung des präparativ aus XIV hergestellten Dichlorbenzolgemisches ist noch nicht abgeschlossen.

5. $KMnO_4$ (XXXVI)-Oxydation von:

a) 1,4-Dichlor-cyclohexadiën-(1,4) (IX). 1,0 g IX wurde unter Rühren bei Zimmertemp. 15 Stdn. mit einer Lösung von 1,0 g NaOH und 2,5, 3,4 bzw. 5,6 g XXXVI in 25 ccm Wasser oxydiert. Nach Absaugen des ausgeschiedenen Braunsteins, Ausäthern des unangegriffenen Materials und Reduktion mit Formaldehyd wurde die schwefelsauer gemachte Lösung 12 Stdn. im Apparat nach *Kutscher-Steudel* mit Äther extrahiert. Die nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende, aus Wasser umkristallisierte Säure konnte als Oxalsäure vom Schmp. 102° (durch ihr Verhalten gegen saure XXXVI-Lösung und titrimetr. Mol.-Gewichtsbestimmung) identifiziert werden.

Bernsteinsäure konnte in keinem Falle nachgewiesen werden. Malonsäure (Schmp. 132°) war nicht zu erwarten, da sie unter den gewählten Versuchsbedingungen zu Oxalsäure oxydiert wird, wie ein Versuch mit 0,8 g Malonsäure an Stelle von 1,0 g IX ergab.

b) 3,4,5,6-Tetrachlor-cyclohexen-(1) (XIV). Zu 1 g XIV und 25 ccm 5 n Schwefelsäure wurden unter Rühren nach und nach bei Zimmertemp. im Verlauf von 8 Stdn. 2,5 g XXXVI gegeben, dann mit Formaldehyd behandelt und nach Wasserzusatz filtriert. Das Reaktionsprodukt wurde in Sodalösung aufgenommen, angesäuert und mehrfach umgefällt. Wir erhielten 1,2,3,4-Tetrachlor-adipinsäure vom Schmp. 270 bis 271° (Zers.).

$C_6H_6O_4Cl_4$ (284). Ber. C 25,4, H 2,11, Cl 50,0.
Gef. C 25,2, H 2,01, Cl 50,3.

6. Nachweis und Bestimmung von γ-1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexan (XXIII) in XIV-Chlorierungsprodukten.

In dem durch kurzzeitige Chlorierung von XIV erhaltenen Reaktionsprodukt (Vers. Nr. 2 d) mit 86 bis 91% d,l-α-1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexan (XXII) wurde das γ-Isomere (XXIII) im Petrischalen-Filmtestversuch[17] nachgewiesen und quantitativ bestimmt:

0,5 g Gesamtrückstand (Vers. Nr. 2 d) in 25 ccm doppelt destilliertem Aceton wurden so verdünnt, daß je 5 ccm Acetonlösung 0,1, 0,05, 0,025, 0,0125, 0,0063 und 0,0032 mg enthielten. Je 5 ccm der so hergestellten Acetonlösungen wurden bei 18° in Petrischalen pipettiert und zum Verdampfen des Acetons bei 18 bis 20° aufbewahrt. Nach 3 Stdn. (gerechnet vom Eingießen der Aceton-Rückstandlösung) wurden in jede Schale je zehn mit Äther betäubte[18], 4 Tage alte *Drosophila melanogaster* M. gebracht und die Schalen mit den Deckeln verschlossen. Beurteilt wurden die bei einer Versuchstemp. von 18 bis 20° nach dem Erwachen der Tiere eintretenden Stadien der Schädigung. Beobachtungsdauer: bis 300 Min.

Parallel wurden Versuche mit Lösungen von reinem XXIII vom Schmp. 112,5°[19] in Aceton angestellt.

Aus dem Mittel von insgesamt 52 Testversuchen ergab sich, daß das bei milder Chlorierung von XIV entstehende Produkt zirka 10% XXIII enthielt: Die noch wirksame Grenzkonzentration der Verdünnungsreihen lag zwischen 0,0125 und 0,0063 mg Rückstand in 5 ccm Aceton bzw. zwischen

---

[17] Methodik: Anz. Schädlingskunde **23**, 148 (1950); Z. angew. Entomol. **31**, 431 (1949).

[18] Dauer der Ätheinwirkung ~ 20 Sek.

[19] Herstellungsvorschrift: l. c., Fußnote 15.

0,00125 und 0,00063 mg reinem XXIII. Vgl. in diesem Zusammenhang auch Pharmaz. **3**, 508 (1948) sowie l. c., Fußnote 17. — Die verwendeten Petrischalen waren nach dem in 9. Beih., 1. Erg.-Bd. zur „Pharmazie", S. 683, 1949, beschriebenen Verfahren gereinigt und blind getestet worden.

Zusammenfassung.

Echte partielle Halogenabspaltung führt zu halogenärmeren Verbindungen, die gegenüber Zinkstaub noch reaktionsfähig sind, wie am Beispiel des Tetrachlorcyclohexans vom Schmp. 174° (XVIII), Tetrabromcyclohexans vom Schmp. 185° (XX), Dibrom-dichlor-cyclohexans vom Schmp. 173° (XIX) und des Dibrom-tetrachlor-cyclohexans vom Schmp. 159° (III) gezeigt werden konnte. Aus III wurde 3,4,5,6-Tetrachlor-cyclohexen-(1) vom Schmp. 30° (XIV), aus XVIII und XIX 4,5-Dichlor-cyclohexen-(1) vom Schmp. 43 bis 44° (XII) erhalten, die Konstitution von XII und XIV durch Halogenierung, Alkali-, Zinkstaubbehandlung sowie Oxydation sichergestellt [Gl. (M) bis (V), Tafel 1 und 2].

Bei milder kurzzeitiger Chlorierung von XIV entsteht vorwiegend α-1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexan, in kleiner Menge γ-1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexan[9]; die Abwesenheit von β-, δ- und ε-1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexan in jenem XIV-Chlorierungsprodukt konnte indirekt dadurch bewiesen werden, daß bei 20stündiger Chlorierung von XIV nur 1,1,2,2,3,4,5,6-, *nicht* aber gleichzeitig auch 1,1,2,3,4,4,5,6-Oktachlor-cyclohexan gebildet wird[1a, g].

Die refraktometrische Untersuchung der durch Einwirkung von Zinkstaub auf 1,1,2,3,4,5,6-Heptachlor-cyclohexane und 1,2,3,4,5,6-Hexahalo-cyclohexane in Wasser erhaltenen Chlorbenzol-Benzol-Gemische gestattet die quantitative Bestimmung der Hepta- und Hexa-Verbindungen nebeneinander[1h].

Die Schmelzpunkte einiger bisher unbekannter Hexaheterohalocyclohexane, die Verfasser durch gleichzeitige Chlorierung und Bromierung von Benzol hergestellt hat[1b], werden bekanntgegeben.

Der *Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften* sei an dieser Stelle für die Förderung der vorliegenden Arbeit bestens gedankt.

Verfasser möchte Herrn *R. Martin*, Leipzig, für die Ausführung der Mikroanalysen herzlichst danken.

Über die Einwirkung von Natriumamid auf organische Verbindungen.

Von

F. Wessely und **H. Jungwirth**[1].

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 21. Dez. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jan. 1952.)

Die Reaktion von Natriumamid mit organischen Verbindungen wurde schon von mehreren Autoren mit allerdings verschiedenen Ergebnissen untersucht. Wir haben auf diese Reaktion gegriffen, weil wir hofften, eine billigere Methode als die *Zerewitinoff*-Reaktion zur Bestimmung von Phenolen und Alkoholen in die Hand zu bekommen.

S. B. Schryver[2] hat die Einwirkung einwertiger Phenole (Phenol, o-Kresol, Thymol, Guajakol, Eugenol) auf Natriumamid untersucht und Ammoniakmengen gefunden, die bis auf $\pm$ 2% mit der nach der Gleichung

$$ROH + NaNH_2 \rightarrow RONa + NH_3$$

berechneten übereinstimmten.

Untersuchungen über aliphatische Alkohole sind zuerst von *Schimmel*[3] angegeben. Die Methode wird dort als nicht brauchbar bezeichnet. In neuerer Zeit haben *L. Palfray, S. Sabetay* und *M. Garry* aliphatische Alkohole auf ihr Verhalten geprüft. In ihrer ersten Arbeit[4] geben sie an, daß mit Natriumamid Alkohole quantitativ bestimmt werden können. *Y. R. Naves*[5] hält aber die Methode für quantitative Zwecke ungeeignet, da sie bis 18% zu hohe Werte liefere, die auf nicht erkennbare Nebenreaktionen zurückgeführt werden. *L. Palfray, S. Sabetay* und *E. Gordon*[6] nehmen in einer weiteren Arbeit zu letztgenannter Veröffentlichung Stellung und geben jetzt Resultate

---

[1] Vorversuche wurden von *A. Bauer-Benedikt* (1944/45) und *G. Buchtel-Zellner* (Dissertation, Wien 1946) ausgeführt.

[2] J. Soc. chem. Ind. **18**, 553 (1899).

[3] Bull. Semestriel de Schimmel, Oct.-Nov. **1904**, 135.

[4] Bull. Soc. chim. France [5] **10**, 131 (1943).

[5] Helv. chim. Acta **28**, 278 (1945).

[6] C. r. Acad. Sci. Paris **222**, 1235 (1946).

an primären, sekundären und tertiären Alkoholen bekannt, die ihrer ursprünglichen Behauptung, daß die Methode zur quantitativen Bestimmung geeignet sei, widersprechen. Es werden NH_3-Mengen gefunden, die bis zu 200% über der Theorie liegen. Irgendwelche Regelmäßigkeiten sind aus ihren Resultaten nicht zu entnehmen.

Wir begannen unsere Untersuchungen an ein- und mehrwertigen Phenolen und haben sie dann auch auf ein- und mehrwertige Alkohole ausgedehnt. Über die näheren experimentellen Details finden sich Angaben im Versuchsteil.

Die an den *einwertigen Phenolen* erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Wir finden also in allen untersuchten Fällen die berechneten Werte mit einer Fehlergrenze von $\pm 2\%$. Auch bei längerer Versuchsdauer tritt keine weitere NH_3-Entwicklung ein. Die Menge an Natriumamid ist auf den erhaltenen Wert ohne wesentlichen Einfluß, denn schon bei einem y-Wert von 1,6 (vgl. Tabelle 1, Vers. 6) wird fast die theoretische NH_3-Menge entbunden. Auch die Korngröße des $NaNH_2$ hat viel weniger Einfluß auf die Reaktion als bei den mehrwertigen Phenolen. Der zeitliche Verlauf einiger Versuche ist in Abb. 1 wiedergegeben. Aus ihnen folgt, daß das Molverhältnis $NaNH_2$/Phenol innerhalb bestimmter Grenzen ohne Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist. Bei kleinen y-Werten ist verständlicherweise die Geschwindigkeit der NH_3-Entwicklung kleiner.

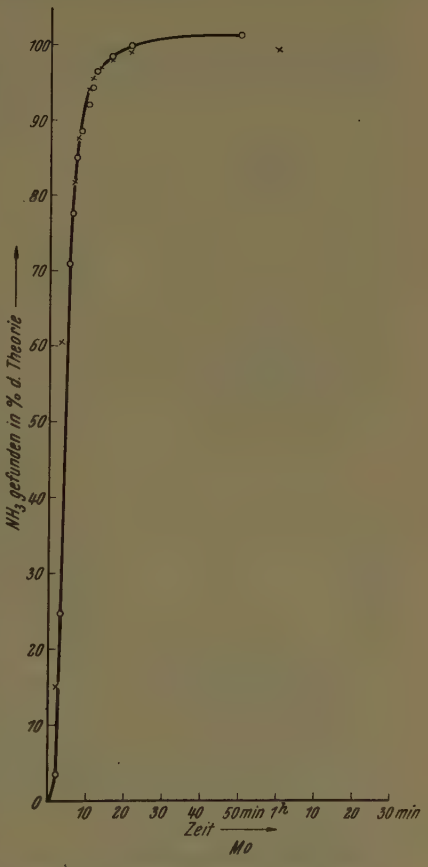


Abb. 1. 2,5-Dimethylphenol; Korngröße II.
ooooo: $y = 43$. ××××: $y = 13$.

Es zeigt sich, besonders leicht bei der Verwendung gröber gepulverten Natriumamids, daß sich das gebildete Natriumsalz der einwertigen Phenole von der Oberfläche des Natriumamids ablöst, denn es entsteht im Verlauf der Reaktion ein flockiger Niederschlag, der aus dem Natriumsalz besteht. Die Resultate sind auch unabhängig von dem angewandten

Tabelle 1.

Versuchs-Nr.	Phenol[7]	$\frac{\text{Mol } NaNH_2}{\text{Mol Phenol}} = y$	Korngröße des $NaNH_2$	NH_3 gefunden in % der Theorie		
				nach 20 Min.	nach 60 Min.	bei Ende des Versuches
1	o-Kresol	59	ungesiebt[8]	97,7	—	100,7 (31m)
2	m-Kresol[9] ...	15	ungesiebt[8]	91,7	98,5	99,0 (97m)
3	p-Kresol	19	ungesiebt[8]	95,0	—	100,0 (55m)
4	2,4,6-Trimethylphenol	22	ungesiebt[8]	100,2	—	102,0 (40m)
5	2,5-Dimethylphenol.....	8	ungesiebt[8]	87,5	100,2	100,2 (60m)
6	2,5-Dimethylphenol.....	1,6	I[10]	64,5	84,3	97,5 (2h 30m)
7	2,5-Dimethylphenol.....	27	II[10]	94,3	99,4	100 (3h 10m)
8	α-Naphthol .	28	II[10]	94,3	98,0	98,5 (115m)
9	β-Naphthol ..	26	II[10]	98,7	100,0	100,9 (2h)
10	Hydrochinonmonomethyläther.....	35	ungesiebt[8]	89,8	—	101 (50m)

Tabelle 2.

Versuchs-Nr.	Alkohol[11]	$\frac{\text{Mol } NaNH_2}{\text{Mol Alkohol}} = y$	Korngröße des $NaNH_2$[12]	NH_3 gefunden in % der Theorie		
				nach 20 Min.	nach 60 Min.	bei Ende des Versuches
1	iso-Amylalkohol ...	16	II	101,4	101,7	102,5 (5h 34m)
2	3-Phenylpropanol-1	32	II	95,0	103,0	103,5 (3h)
3	Benzylphenylcarbinol	73	II	95,4	103,2	104,5 (4h)
4	Benzylphenylcarbinol[13]	54	II	62,5	100,0	102,6 (2h 25m)
5	Methyläthylphenylcarbinol	33	II	97,8	102,3	103,0 (2h 20m)

[7] Wenn nicht anders angegeben, wurde immer Äther als Lösungsmittel verwendet.

[8] Die Angabe ungesiebt bedeutet, daß das Natriumamid feinst gepulvert verwendet wurde. Vgl. experimenteller Teil.

[9] Als Lösungsmittel wurde Benzol angewandt.

[10] Nähere Angaben über die Korngrößen I bis IV finden sich im experimentellen Teil.

[11] Wenn nicht anders angegeben, wurde immer Äther als Lösungsmittel verwendet.

[12] Nähere Angaben über die Korngrößen I bis IV finden sich im experimentellen Teil.

[13] Als Lösungsmittel wurde Benzol angewandt.

Lösungsmittel. Neben Äther wurden auch n-Propyläther und Benzol verwendet und die gleichen NH_3-Mengen wie in Äther gefunden.

Die an *einwertigen Alkoholen* gewonnenen Resultate finden sich in Tabelle 2.

Wir finden wohl in allen untersuchten Fällen Werte, die etwas über 100% liegen, aber nie konnten wir auch bei sehr langen Reaktionszeiten für einzelne der geprüften Alkohole die dafür von *Naves* (N) oder

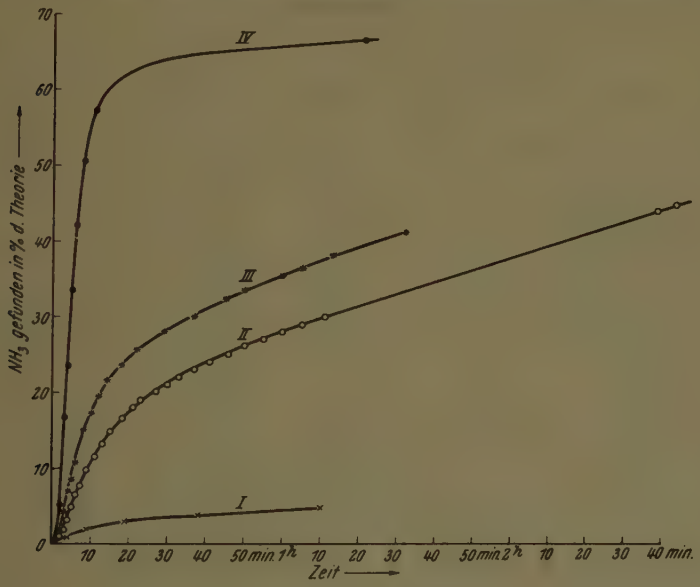


Abb. 2. Brenzcatechin.

I: Korngröße II: $y = 8$, Versuch 1 der Tabelle 3.
II: Korngröße II: $y = 55$, Versuch 4 der Tabelle 3.
III: Korngröße III: $y = 41$, Versuch 6 der Tabelle 3.
IV: Korngröße IV: $y = 37$, Versuch 7 der Tabelle 3.

Palfray (P) angegebenen Zahlen bestätigen. So wurde von diesen Autoren als NH_3-Ausbeuten angegeben für:

3-Phenyl-propanol-1	115,6%	(N)
3-Phenyl-propanol-1	190,0%	(P)
Benzyl-phenyl-carbinol	266,0%	(P)
Methyl-äthyl-phenyl-carbinol	190,0%	(P)

Es scheint also aus den bisherigen Ergebnissen die Brauchbarkeit der Methode zur Bestimmung von einwertigen Phenolen und Alkoholen hervorzugehen. Wenn in den Molekeln dieser Verbindungen nicht andere Gruppen, die mit Natriumamid reagieren können, enthalten sind, besteht unserer Meinung nach keine Möglichkeit, Ammoniakmengen, die über der Theorie liegen, zu finden. Es können aber auch bei einwertigen

Verbindungen Erscheinungen auftreten, wie wir sie bei mehrwertigen Phenolen und Alkoholen beobachtet haben und unten beschreiben werden. Diese sind Anlaß zur Entbindung geringerer Ammoniakmengen.

Über die Ergebnisse, die an *mehrwertigen Phenolen* oder Diphenolen erhalten wurden, orientiert die Tabelle 3. In Abb. 2 und 3 ist der zeitliche Verlauf einiger Versuche wiedergegeben.

Tabelle 3.

Versuchs-Nr.	Phenol[14]	$\frac{\text{Mol } NaNH_2}{\text{Val Phenol}} = y$	Korngröße des $NaNH_2$	NH_3 gefunden in % der Theorie		
				nach		bei Ende des Versuches
				20 Min.	60 Min.	
1	Brenzcatechin	8	II	3,0	4,5	4,7 (70m)
2	Brenzcatechin	15	II	6,3	10,3	16,3 (2h 43m)
3	Brenzcatechin	27	II	9,3	12,2	20,8 (2h 36m)
4	Brenzcatechin	55	II	17,0	27,9	40,2 (2h 43m)
5	Brenzcatechin	18	II[15]	10,7	17,0	21,8 (2h 20m)
6	Brenzcatechin	41	III	24,7	35,6	41,4 (1h 32m)
7	Brenzcatechin	37	IV	61,5	65,5	66,7 (1h 20m)
8	Resorcin	11	II	7,5	12,7	20,2 (4h 40m)
9	Resorcin	11	II	11,5	19,3	32,3 (4h 50m)
10	Resorcin	37	II	26,3	41,7	67,6 (4h 40m)
11	Resorcin	38	II	11,7	30,7	55,1 (4h 30m)
12	Resorcin	9	III	18,9	30,6	38,0 (2h 10m)
13	Resorcin	19	ungesiebt[16]	24,6	35,0	51,3 (3h)
14	Resorcin[17] ...	15	ungesiebt	25,3	31,8	34,3 (1h 24m)
15	Resorcin[17] ...	108	ungesiebt	67,5	94,3	98,0 (2h 14m)
16	Hydrochinon .	10	II	4,5	6,5	7,0 (1h 50m)
17	Hydrochinon .	40	II	9,2	12,2	12,7 (1h 40m)
18	Hydrochinon .	29	II[15]	17,0	22,2	24,8 (1h 50m)
19	Hydrochinon .	48	Gemisch aus III + IV	44,5	87,0	95,2 (2h)
20	o,o-Diphenol .	20	III	67,4	79,5	98,3 (3h 16m)
21	o,o-Diphenol .	10	II	46,7	56,5	59,8 (2h)
22	p,p-Diphenol .	35	II	10,0	15,3	17,4 (1h 53m)
23	p,p-Diphenol .	36	II	11,5	17,5	21,8 (2h 10m)
24	Pyrogallol ...	11	II	10,5	15,0	16,0 (1h 43m)
25	Pyrogallol ...	15	IV	22,2	41,6	42,1 (1h 10m)

Die zweiwertigen Phenole reagieren bei sonst gleichen Bedingungen in verschiedenem Umfang. Um vergleichbare Werte zu erhalten, ist es notwendig, für gleichmäßige Korngröße des Natriumamids zu sorgen.

[14] Wie Tabelle 1, Fußnote 7.

[15] Das für die Versuche 5 und 18 verwendete Natriumamid entstammte einer anderen Probe, als für die übrigen Versuche angewandt wurde. Es war aktiver als diese.

[16] Wie Tabelle 1, Fußnote 8.

[17] Als Lösungsmittel wurde Di-n-propyläther angewandt.

Außerdem ist auch die Qualität des verwendeten Natriumamids von Bedeutung.

Die Zahlen der Tabelle 3 zeigen, daß die Menge Ammoniak, die entbunden wird, bei gleicher Korngröße von dem Quotienten y abhängig ist, wie aus den Versuchen 1 bis 4 für Brenzcatechin, 8 bis 10 für Resorcin und 16, 17 für Hydrochinon hervorgeht. Je größer dieser Quotient ist, desto mehr NH_3 wird in gleichen Zeiten unter sonst gleichen Bedingungen entbunden. Aus diesen Ergebnissen folgt, daß die *Reaktion sich an der Oberfläche des Natriumamids* abspielen und das reagierende Phenol als Natriumsalz daran gebunden bleiben muß. So wird die Reaktion weiteren Phenols mit $NaNH_2$ verhindert. Zum Unterschied von dem Verhalten der einwertigen Phenole tritt bei Hydrochinon und Pyrogallol im Laufe der Reaktion auch nie die dort beobachtete Bildung des feinen Niederschlages auf, der aus dem Natriumsalz besteht. Bei Brenzcatechin und Resorcin ist schwache Niederschlagsbildung zu beobachten. Wir können noch keine strengen Beweise beibringen, glauben aber, daß sich an der Oberfläche des $NaNH_2$ nur das Dinatriumsalz bildet.

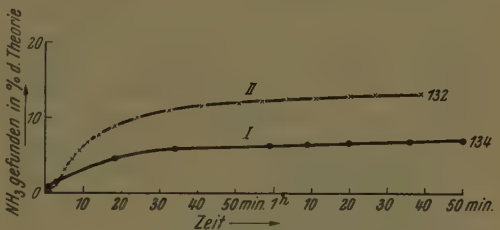


Abb. 3. Hydrochinon.
I: Korngröße II: $y = 10$, Versuch 16 der Tabelle 3.
II: Korngröße II: $y = 40$, Versuch 17 der Tabelle 3.

Es muß erwähnt werden, daß beim Resorcin trotz gleicher Bedingungen die Ergebnisse nicht so gut reproduzierbar sind wie bei den anderen zweiwertigen Phenolen; dies geht aus dem Vergleich der Versuche 8 und 9 bzw. 10 und 11 hervor.

Es zeigt sich auch ein Unterschied zwischen den einzelnen zweiwertigen Phenolen. Bei gleichem y-Wert steigen die in gleichen Zeiten (1 Std.) entbundenen NH_3-Mengen in der Reihenfolge Hydrochinon (Vers. 17) $<$ Brenzcatechin (Vers. 3; bei diesem wird trotz eines kleineren y-Wertes genau soviel NH_3 als bei Hydrochinon entwickelt) und $<$ Resorcin (Vers. 10).

Auffällig ist auch das Verhalten der zwei von uns untersuchten Diphenole. Das o,o-Diphenol reagiert wesentlich besser als jedes der drei isomeren zweiwertigen Phenole, wie ein Vergleich des Versuches 21 mit den Versuchen 2, 8 und 16 ergibt.

Das p,p-Diphenol reagiert wesentlich schlechter. Die erhaltenen Werte entsprechen ungefähr den beim Hydrochinon und Brenzcatechin unter vergleichbaren Bedingungen erhaltenen.

Auch das Pyrogallol reagiert schlecht.

Bei kleineren Korngrößen genügen wegen der größeren Oberfläche schon kleinere y-Werte, um weitergehende Reaktion zu erzielen, wie ein Vergleich der Versuche 4, 6, 7 beim Brenzcatechin und 9, 12 beim Resorcin zeigt.

Man kann mit einem großen Überschuß an Natriumamid quantitativen Umsatz bei Hydrochinon (Vers. 19) und Resorcin (Vers. 15) erzielen. Beim Brenzcatechin haben wir dies aber noch nicht erreichen können.

Tabelle 4.

Versuchs-Nr.	Alkohol[18]	$\frac{\text{Mol } NaNH_2}{\text{Val Alkohol}} = y$	Korngröße des $NaNH_2$[19]	NH_3 gefunden in % der Theorie		
				nach		bei Ende des Versuches
				20 Min.	60 Min.	
1	1,4-Butindiol . . .	6	II	4,5	8,0	10,3 (2^h)
2	1,4-Butindiol . . .	9	III	8,3	16,0	18,7 ($1^h 30^m$)
3	1,4-Butendiol . . .	9	II	18,2	25,3	30,9 (2^h)
4	1,4-Butendiol . . .	8	III	22,2	33,0	36,3 (2^h)
5	1,4-Butandiol . . .	6	II	5,3	13,0	16,6 (2^h)
6	1,4-Butandiol . . .	8	III	13,7	23,2	27,5 (2^h)
7	1,6-Hexandiol . .	22	II	5,5	8,5	10,8 ($2^h 10^m$)
8	1,6-Hexandiol . .	21	III	8,7	13,5	16,1 (2^h)
9	1,10-Decandiol . .	23	II	2,3	5,8	10,3 ($6^h 50^m$)
10	1,10-Decandiol . .	24	III	7,0	13,0	21,4 (5^h)

Auch die *zweiwertigen Alkohole* reagieren wesentlich schlechter als die einwertigen. Nach unseren bisherigen Versuchen, deren Ergebnisse in Tabelle 4 enthalten sind, besteht auch ein Unterschied in der entbundenen Ammoniakmenge zwischen den diprimären Glykolen verschiedener Kettenlänge derart, daß mit steigender C-Atomanzahl die NH_3-Menge abnimmt. Dies folgt aus dem Vergleich der Versuche 5, 7 und 9. Denn obwohl bei den zwei letzten Versuchen y mehr als dreimal so groß ist wie bei Versuch 5, beträgt die in 1 Std. gefundene NH_3-Menge beim 1,6-Hexandiol nur 60%, beim 1,10-Decandiol nur 45% der beim Butandiol gefundenen Menge.

Es scheinen also auch bei den mehrwertigen Alkoholen schwerlösliche Natriumverbindungen zu entstehen, die an der Oberfläche haften bleiben und die weitere Reaktion der mehrwertigen Alkohole verhindern. Die Abnahme des NH_3-Wertes mit steigender Kettenlänge deutet darauf hin, daß die *Flächenbedeckung* der verschiedenen Glykole *unterschiedlich* ist.

Auch in der Reihe der diprimären Glykole des Butans, Butens und

[18] Als Lösungsmittel wurde Äther angewandt.

[19] Nähere Angaben über die Korngrößen I bis IV finden sich im experimentellen Teil.

Tabelle 5.

Versuchs-Nr.	Gefundene NH_3-Menge in % der Theorie (berechnet aus Σ 1- und 2-wertigem Phenol)	$\frac{\text{Mol } NaNH_2}{\Sigma \text{ Val Phenol}} = \gamma$[20]	$100 \cdot \frac{\text{Mol 1-wertig}}{\text{Mol 2-wertig}}$	Methode[21]	Zugesetztes Phenol
1	5,6	15,6 I	112,0	4	2,5-Dimethyl-phenol
2	7,2	14,0	—	1	
3	8,7	14,2	17,1	2	p-Kresol
4	9,2	17,3	—	1	
5	9,6	11,4	102,0	4	p-Kresol
6	10,5	28,5	—	1	
7	17,1	16,2	15,3	3	p-Kresol
8	22,0	25,8	34,4	2	p-Kresol
9	27,4	14,8	5,2	3	Hydrochinon-monomethyl-äther
10	67,9	13,7	24,9	3	p-Kresol
11	86,7	28,3	49,6	2	p-Kresol
12	93,0	18,3	30,2	3	Hydrochinon-monomethyl-äther
13	93,3	20,3	128,0	3	Hydrochinon-monomethyl-äther
14	95,0	11,5 III	98,7	4	Hydrochinon-monomethyl-äther
14a	75,0	14,3	44,0	4	Hydrochinon-monomethyl-äther
15	95,2	45,7 III + IV	—	1	
16	95,8	23,5	40,9	3	p-Kresol
17	97,5	14,5	100,3	2	p-Kresol
18	98,3	16,7	85,0	2	p-Kresol
19	99,2	25,0	108,2	3	p-Kresol

Butins bestehen Unterschiede. Bei sonst gleichen Bedingungen steigt die entbundene Ammoniakmenge in der Reihenfolge Butin-, Butan-

[20] Wenn die Bezeichnung der Korngröße nicht in römischen Ziffern angegeben ist, wurde mit ungesiebtem Natriumamid gearbeitet; nähere Angaben über die Korngrößen I bis IV finden sich im experimentellen Teil.

[21] Methode: 1: Es wurde Hydrochinon allein mit $NaNH_2$ zur Reaktion gebracht. 2: Es wurde gleichzeitig einwertiges Phenol und Hydrochinon zur Reaktion gebracht. 3: Es wurde zuerst ein einwertiges Phenol mit $NaNH_2$ ausreagieren gelassen und dann Hydrochinon zugesetzt. 4: Es wurde zuerst Hydrochinon mit $NaNH_2$ ausreagieren gelassen und dann ein einwertiges Phenol zugesetzt.

und Butendiol, wie aus den Versuchen 2, 6, 4 hervorgeht. Auch das deutet auf eine verschiedene Oberflächenbeanspruchung dieser Glykole hin. Wir haben noch nicht untersucht, ob die mehrwertigen Alkohole mit einem großen Überschuß an Natriumamid, wie z. B. das Hydrochinon, quantitativ zur Reaktion zu bringen sind.

Es lassen sich aber mehrwertige Phenole auch ohne großen Überschuß von $NaNH_2$ quantitativ zur Reaktion bringen. Dazu kann man in verschiedener Weise verfahren.

A. Man läßt zuerst ein einwertiges Phenol mit Natriumamid quantitativ ausreagieren und gibt nachher das mehrwertige Phenol zu.

Es zeigt sich an den Werten der Tabelle 5, die unter der Methode 3 eingetragen sind, daß bei gleichen y-Werten die entwickelten NH_3-Mengen wesentlich größer sind, als wenn die reine mehrwertige Verbindung (Methode 1) zur Reaktion gebracht wird. Es sind die Werte der Versuche 7, 9, 10, 12, 13, 16 und 19 (Methode 3) zu vergleichen mit den Versuchen 2, 4 und 6 (Methode 1). Die Wirkung des Natriumsalzes eines einwertigen Phenols beruht wohl auf einer Übertragung des Alkalimetalls auf das zweiwertige Phenol und kann qualitativ folgendermaßen erklärt werden:

$$2\,ROH + 2\,NaNH_2 \rightarrow 2\,RONa + 2\,NH_3 \qquad (a)$$

$$2\,RONa + R'(OH)_2 \rightleftharpoons 2\,ROH + R'(ONa)_2 \qquad (b)$$

$$R'(OH)_2 + 2\,NaNH_2 \rightarrow R'(ONa)_2 + 2\,NH_3 \qquad (a + b)$$

Das nach (a) gebildete Natriumsalz des Monophenols, das sich entweder gelöst oder als Niederschlag suspendiert in der Lösung befindet, reagiert nach (b) mit dem gelösten $R'(OH)_2$ unter Bildung des schwerlöslichen $R'(ONa)_2$, das nun aus der Lösung ausfällt und sich nicht an der Oberfläche des Natriumamids bildet und daher auch nicht daran haften bleibt. Dabei wird ROH regeneriert, das wieder nach (a) mit dem $NaNH_2$ reagiert.

Es wäre also zu erwarten, daß schon eine kleine Menge von ROH genügen müßte, um eine beliebig große Menge eines zweiwertigen Phenols zur Reaktion zu bringen, da ja ROH nach obigem (a + b) nur die Rolle eines Katalysators spielt. Es ist das aber nicht der Fall, sondern quantitative Reaktion tritt erst ein, wenn das einwertige Phenol in einem bestimmten Molverhältnis zum zweiwertigen Phenol vorhanden ist. Dies ist dadurch zu erklären, daß an der Oberfläche des Natriumamids auch die Reaktion eintritt, in der in Lösung befindliches $R'(OH)_2$ mit festem Natriumamid reagiert:

$$R'(OH)_2 + 2\,NaNH_2 \rightarrow R'(ONa)_2 + 2\,NH_3 \qquad (c)$$

an der Oberfläche des $NaNH_2$

Diese Reaktion (c) — formal kommt sie der Summe (a + b) gleich — konkurriert mit (a) und führt zur Blockierung der Oberfläche des Natriumamids. Eine Ablösung des gebildeten Natriumsalzes eines zweiwertigen Phenols von der Oberfläche des Natriumamids erfordert aber, wie aus den unter B enthaltenen Versuchen hervorgeht, eine große Konzentration des Monophenols, damit durch die Reaktion (a') wieder eine freie Oberfläche des Natriumamids für den Umsatz mit dem Monophenol geschaffen wird.

B. Man läßt zuerst das mehrwertige Phenol bis zum erreichbaren

Tabelle 5a.

Versuchs-Nr.[22]	NH_3 gefunden in % der Theorie[23]	$\frac{\text{Mol } NaNH_2}{\Sigma \text{ Val Phenol}} = y$[24]	$100 \cdot \frac{\text{Mol 1-wertig}}{\text{Mol 2-wertig}}$	Methode[25]	Phenol	
					2-wertig	1-wertig
1	51,3	21	—	1	Resorcin	
2	52,2	17	—	1	Resorcin	
3	54,3	17	—	1	Resorcin	
4	58,2	23	—	1	Resorcin	
5	49,7	15	24,5	4	Resorcin	2,5-Dimethylphenol
6	56,7	21	20,0	4	Resorcin	2,5-Dimethylphenol
7	95,8	14	49,5	4	Resorcin	2,5-Dimethylphenol
8	97,0	15	76,3	4	Resorcin	2,5-Dimethylphenol
9	97,6	17	97,5	4	Resorcin	2,5-Dimethylphenol
10	21,8	21 II	—	1	Brenzcatechin	
11	40,2	62 II	—	1	Brenzcatechin	
12	71,2	41 II	100,0	4	Brenzcatechin	2,5-Dimethylphenol
13	79,3	14 II	104,0	4	Brenzcatechin	2,5-Dimethylphenol
14	16,0	14 II	—	1	Pyrogallol	
15	17,6	16 II	—	1	Pyrogallol	
16	12,1	10 II	191,0	4	Pyrogallol	2,5-Dimethylphenol
17	13,4	10 II	130,0	4	Pyrogallol	2,5-Dimethylphenol

Endwert, der je nach dem y-Wert verschieden hoch liegt, ausreagieren und gibt dann das einwertige zu.

Das Monophenol tritt nun in Reaktion mit dem $R'(ONa)_2$, das nach obiger Gl. (c) entstand und die Natriumoberfläche blockiert. Die entsprechenden Versuche sind in Tabelle 5 und 5a unter Methode 4 angegeben. Es spielen sich wahrscheinlich folgende Reaktionen ab:

[22] Als Lösungsmittel wurde Äther angewandt, außer bei den Versuchen 2 bis 7, bei welchen Di-n-propyläther verwendet wurde.

[23] Bei den Versuchen nach Methode 4 wurde die theoretische NH_3-Menge aus Summe der 1- und 2-wertigen Phenole berechnet.

[24] Es wurde ungesiebtes Natriumamid verwendet, wenn die Korngröße nicht in römischen Ziffern angegeben ist.

[25] Die Nummern 1 bis 4 haben die gleiche Bedeutung wie in Tabelle 5.

$R'(ONa)_2$ an der Oberfläche des $NaNH_2$	+	2 ROH in Lösung	$\rightleftharpoons$	$R'(OH)_2$ in Lösung	+	2 RONa gelöst oder in der Lösung suspendiert	(a′)
2 RONa gelöst oder in der Lösung suspendiert	+	$R'(OH)_2$ in Lösung	→	$R'(ONa)_2$ fällt aus der Lösung aus	+	2 ROH in Lösung	(b′)
2 ROH in Lösung	+	$2\,NaNH_2$	→	2 RONa gelöst oder in der Lösung suspendiert	+	$2\,NH_3$	(c′)
$R'(OH)_2$	+	$2\,NaNH_2$	→	$R'(ONa)_2$	+	$2\,NH_3$	(b′ + c′)

Damit die Reaktionen (b′) und (c′) ermöglicht werden, muß zuerst an der Oberfläche des Natriumamids die Reaktion (a′) im Sinne der Gleichung von links nach rechts verlaufen. Das ist nur bei bestimmten zweiwertigen Phenolen, z. B. beim Resorcin und einer großen Menge an ROH möglich. Setzt man 2,5-Dimethylphenol zu einer Lösung von Resorcin zu, die als Bodenkörper Natriumamid enthält, das mit dem zweiwertigen Phenol bis zum maximal erreichbaren Umsatz reagiert hat, so kann man, wie die Versuche 5 und 6 im Vergleich zu den Versuchen 1 und 2 der Tabelle 5a zeigen, keine weiteren NH_3-Mengen mehr entbinden. Erhöht man aber die Menge des 2,5-Dimethylphenols, so wie es bei den Versuchen 7, 8 und 9 der Tabelle 5a der Fall ist, werden 95 bis 97% NH_3 gefunden. Auch das Brenzcatechin läßt sich auf diese Weise, das heißt von einer bestimmten Menge 2,5-Dimethylphenol an, soweit in Reaktion bringen, als es uns mit anderen Methoden bisher möglich war. Das Hydrochinon verhält sich anders. Die Versuche 1 und 5 der Tabelle 5 zeigen, daß auch mit einer sehr großen Menge des einwertigen Phenols keine weiteren NH_3-Mengen zu entbinden sind. Ähnlich verhält sich das Pyrogallol, wie aus den Versuchen 16 und 17 im Vergleich mit den Versuchen 14 und 15 der Tabelle 5a hervorgeht. In diesem Zusammenhang ist es von großem Interesse, daß Hydrochinon bei Zusatz von Hydrochinon-monomethyläther als einwertiges Phenol bereits mit einer relativ geringen Menge dieses Stoffes 75% NH_3 entwickelt (Versuch 14a der Tabelle 5). Es scheint hier eine spezifische Wirkung des Hydrochinon-monomethyläthers vorzuliegen. Mit einem gesiebten Natriumamid findet man sogar 95% der berechneten Menge (Versuch 14; die Menge des Hydrochinon-monomethyläthers ist dabei aber größer als in Versuch 14a).

C. Auch gleichzeitige Zugabe von ein- und mehrwertigem Phenol (Methode 2 der Tabelle 5) kann bei entsprechendem Molverhältnis zur quantitativen Reaktion führen. Die Erklärung bietet nach dem Obigen keine Schwierigkeit. Die Versuche 3, 8, 11, 17 und 18 der Tabelle 5 mögen zum Beleg dienen.

Ähnlich wie bei den mehrwertigen Phenolen gelingt es auch bei den mehrwertigen Alkoholen, quantitative Reaktion mit dem Natriumamid zu erzielen. Wir ließen hier zuerst einen einwertigen Alkohol mit dem Natriumamid ausreagieren und fügten dann den zweiwertigen Alkohol zu. Die Resultate sind in Tabelle 6 enthalten. Sie zeigen, daß bei

Tabelle 6.

Versuchs-Nr.	Alkohole: 2-wertig (in Äther gelöst)	Alkohole: 1-wertig (in Äther gelöst)	Mol $NaNH_2$ / Val 2-wert. Alkohol $= y^{26}$	$100 \cdot \frac{\text{Mol 1-wertig}}{\text{Mol 2-wertig}}$	NH_3 gefunden in % d. Theorie: nach 20 Min.	nach 60 Min.	bei Ende d. Versuches
1	1,6-Hexandiol	i-Amylalkohol	40	156	65,2	96,7	97,2 ($1^h\,10^m$)
2	1,6-Hexandiol	i-Amylalkohol	51	194	63,2	94,2	94,7 ($1^h\,10^m$)
3	1,6-Hexandiol	Benzylphenylcarbinol	22	53,0	76,8	100,4	100,5 ($1^h\,10^m$)
4	1,6-Hexandiol	Benzylphenylcarbinol	19	56,8	77,4	92,0	97,7 ($2^h\,40^m$)
5	1,10-Decandiol	i-Amylalkohol	71	190	62,8	98,4	102,1 (4^h)
6	1,10-Decandiol	i-Amylalkohol	24	264	42,0	83,2	100,0 ($2^h\,20^m$)

y-Werten, mit welchen bei den reinen zweiwertigen Alkoholen von einem quantitativen Umsatz keine Rede sein kann, dies unter den angewandten Versuchsbedingungen der Fall ist. Es sind z. B. zu vergleichen der Versuch 7 der Tabelle 4 mit Versuch 3 der Tabelle 6 und der Versuch 9 der Tabelle 4 mit Versuch 6 der Tabelle 6.

Zusammenfassend läßt sich dagen, daß die Natriumamidmethode zur *quantitativen Bestimmung der OH-Gruppen* in organischen Verbindungen *nicht so allgemein* anwendbar ist wie die *Zerewitinoff-Methode*. Man wird quantitative Reaktion erreichen, wenn sich das Natriumsalz der Hydroxyverbindung von der Oberfläche des Natriumamids ablöst. Da dies aber nicht vorauszusagen ist, hat die Methode nur einen geringen analytischen Wert. Es wäre aber möglich, daß ihr unter bestimmten Bedingungen ein *Wert* für die Beantwortung *konstitutioneller und sterischer* Fragen zukommen könnte. In dieser Richtung werden weitere Versuche angestellt werden.

Experimenteller Teil[27].

1. Darstellung des Natriumamids.

Das für die Bestimmung verwendete Natriumamid wurde meist selbst hergestellt; bei einigen Versuchen stand auch Natriumamid von der „Ciba"

[26] Es wurde nur Korngröße II angewandt; nähere Angaben über die Korngrößen I bis IV finden sich im experimentellen Teil.

zur Verfügung. In den Fällen, in welchen die Reaktion glatt und quantitativ verlief, war kein Einfluß auf die Reaktion durch Natriumamid verschiedener Herkunft zu beobachten. Anders war dies bei den langsam und unvollständig verlaufenden Reaktionen mit mehrwertigen Hydroxyverbindungen; hier erfolgte eine (über die Fehlergrenze hinausgehende) bessere Reaktion — allerdings auch keineswegs quantitativ — wenn Natriumamid, das im Eisengefäß hergestellt oder von der „Ciba" bezogen war, an Stelle des sonst im Nickeltiegel dargestellten angewandt wurde.

Die Darstellung des Natriumamids erfolgte nach dem Verfahren von *F. W. Bergstrom* [Org. Syntheses **20**, 86 (1940)]. Wir hielten uns im allgemeinen an die dort angegebenen Reaktionsbedingungen und verwendeten auch dieselbe Apparatur; es wurde nur der NH_3-Strom durch einen mit Ätzkali beschickten Trockenturm geleitet, ehe er in das Reaktionsgefäß kam, obwohl in der genannten Arbeit angegeben ist, daß das Trocknen des Gases unnötig sei.

Das mit getrocknetem Ammoniak dargestellte Produkt enthielt nämlich 95% reines Natriumamid, während sonst der Amidgehalt nur 76% betrug.

Es ist nach unseren Erfahrungen besser, das Natriumamid im Nickeltiegel herzustellen, weil dieses Produkt die Gewinnung reproduzierbarer Werte erlaubt.

2. Vorbereitung des Natriumamids für die Bestimmung.

Nach der Darstellung ließen wir das Natriumamid immer im Nickeltiegel erkalten; dann wurde es grob zerkleinert und im Exsikkator in Stickstoffatmosphäre bei gutem Vakuum über P_2O_5 2 Tage getrocknet. Nun läßt sich das Produkt leicht in einer warmen Reibschale pulvern. Vor dem Sieben muß das Natriumamid wieder mindestens 2 Tage lang über P_2O_5 getrocknet werden, da es andernfalls die feinporigen Siebe verklebt.

Wir verwendeten genormte Siebe, die in einen Exsikkator mit bei 100° C getrockneter Watte und getrocknetem Kreppapier fest eingepaßt wurden. Der Siebsatz bestand aus drei runden Sieben von 7,5 cm Durchmesser, die eine Maschenweite von 0,30, 0,15 und 0,060 mm hatten, einem Bodengefäß zur Aufnahme des feinstgepulverten Anteils und einem Deckel.

Zum Sieben wird der mit trockenem Stickstoff gefüllte Exsikkator auf eine Exzenter-Schüttelmaschine gebracht.

Da viele Versuche mit ungesiebtem Natriumamid ausgeführt wurden, muß noch gesagt werden, daß bei dem mechanischen Pulvern immer gleich vorgegangen wurde und bei dem Sieben solcher Präparate die Anteile der verschiedenen Korngrößen nur in geringem Maße schwankten. Von dem gepulverten Natriumamid entsprach der größte Anteil der Korngröße I, das heißt der Durchmesser war größer als 0,30 mm. Fast ebensoviel betrug der feinstgepulverte Anteil, die Korngröße IV (Durchmesser kleiner als 0,060 mm). Rund ein Viertel des gepulverten Natriumamids hatte einen mittleren Durchmesser von 0,15 bis 0,30 mm (Korngröße II) und am kleinsten war der Anteil an Korngröße III (0,060 bis 0,15 mm). Die verschiedenen Korngrößen wurden in kleinen Bechergläsern in einem evakuierten Exsikkator über P_2O_5 und in Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.

Bei der Vorbereitung des Natriumamids ist vor allem wichtig, es so wenig als möglich der Luft — auch trockener Luft — auszusetzen.

[27] Über weitere experimentelle Einzelheiten vgl. *H. Jungwirth*, Dissertation Wien (1951).

Vor Beginn der Bestimmungen soll das Natriumamid im evakuierten Exsikkator mindestens 2 Tage über P_2O_5 getrocknet sein, damit das Auskochen des Natriumamids zur Entfernung von anhaftendem Ammoniak und von Feuchtigkeitsspuren im Lösungsmittel möglichst abgekürzt wird.

3. Gehaltsbestimmung des $NaNH_2$.

Ein Natriumamidpräparat wurde jeweils nach dem Zerreiben auf seinen Gehalt an reinem Natriumamid geprüft.

Die Einwaage an $NaNH_2$ zersetzten wir durch Zutropfen von Alkohol und fingen den entbundenen NH_3 in überschüssiger 0,1 n HCl auf. Nach dem Zersetzen wurde etwas Wasser zugegeben und die Lösung dann bis zur Trockene eingedampft. Zugeben von Wasser und Abdestillieren wiederholten wir noch 2mal und titrierten dann den Säureüberschuß in der Vorlage zurück. Wir verwendeten zur Titration denselben Mischindikator[28] wie bei der Bestimmung der Phenole. Zur Kontrolle und zur Bestimmung des Oxydationsgrades wurde die Lauge im Zersetzungskolben ebenfalls titriert. Zur Destillation benützten wir eine Apparatur ähnlich jener bei der N-Bestimmung nach *Kjehldahl*.

4. Reinigung der Lösungsmittel und Substanzen.

Für die Bestimmungen wurden folgende Lösungsmittel verwendet:

1. Benzol,
2. Diäthyläther,
3. Di-n-propyläther.

Absolutes Benzol, das für einzelne Phenole ein ganz brauchbares Lösungsmittel ist, hat vor allem den Nachteil, daß es die mehrwertigen Phenole schlecht löst. Weiters fällt bei diesem Lösungsmittel auch unangenehm auf, daß man ziemlich viel Zeit benötigt, um das Natriumamid von Ammoniakspuren freizukochen. Dieses Auskochen kann über 2 Stdn. dauern.

Von den drei angewandten Lösungsmitteln verdient der gewöhnliche Äther bei weitem den Vorzug vor den beiden anderen. Wenn er, wie üblich, gereinigt, über Natriumdraht gekocht, abdestilliert und über metallischem Natrium aufbewahrt wird, ist er genügend rein für die Bestimmung. Es ist auch die Zeit, in der das Natriumamid ammoniakfrei gekocht wird, bei Verwendung dieses Lösungsmittels relativ kurz (45 Min. bis 1 Std.).

Reinigt man Propyläther in derselben Weise, so reagiert er mit dem Natriumamid noch unter langsamer NH_3-Entwicklung. Es ist daher nötig, ihn über fein gepulvertem $NaNH_2$ noch 1 Tag lang zu kochen, dann erst zu destillieren und über Natriumdraht aufzubewahren. Das Auskochen des Natriumamids dauert ähnlich lang wie bei Anwendung von Benzol.

Vorbereitung der Substanzen. Die untersuchten Phenole und Alkohole haben wir entweder selbst dargestellt oder im Handel bezogen. Auf jeden Fall aber wurden sie fraktioniert bzw. sublimiert und bis zur Schmp.-Reinheit umkristallisiert.

Die diprimären Glykole des Butans, Butens und Butins stammten von der Badischen Anilin- und Sodafabrik, der wir dafür bestens danken. Butan- und Butendiol wurden in einer Kolonne im Vak. 2mal fraktioniert. Das Butindiol wurde zuerst der Vakuumdestillation unterworfen und dann 2mal aus Essigester umkristallisiert.

[28] *B. Groak*, Biochem. Z. **244**, 294 (1932); Methylenblau + Methylrot in Methylalkohol.

Das 1,6-Hexandiol stellten wir selbst nach zwei verschiedenen Verfahren her. Einmal reduzierten wir den Adipinsäuredimethylester mit Natrium und Alkohol[29]; das andere Mal gewannen wir dieses Präparat über die Entschwefelung des Adipindithiolbenzylesters mit Raney-Nickel; das Gelingen der Reaktion hängt von der Art und Aufbereitung der Legierung ab. (Vorbereitung des Katalysators nach *Adkins* und *Billica*[30], Ausführung der Reduktion in absolutem Äther nach den Angaben von *V. Prelog, O. Jeger* und Mitarbeitern[31].) Diese Methode lieferte aber ein weitaus reineres Präparat als die Reduktion nach *Bouveault-Blanc*. Das Hexandiol wurde aus Äther- Petroläther umkristallisiert.

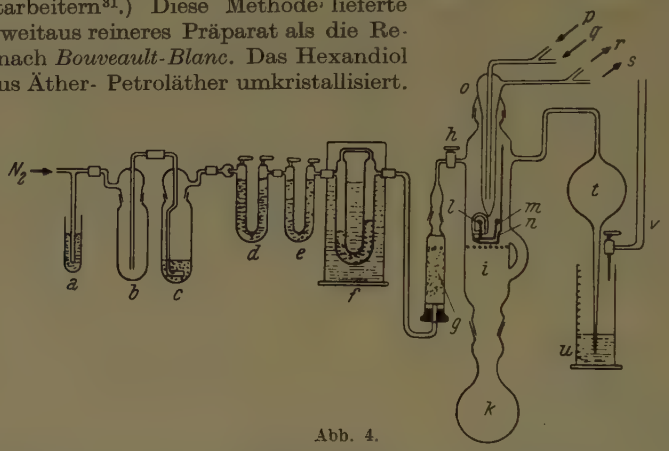


Abb. 4.

a Überdruckventil.
b Sicherheitsflasche.
c Waschflasche mit Sinterplatte (alkal. Pyrogallollösung).
d Trockenrohr (Blaugel).
e Trockenrohr (P_2O_5).
f Strömungsmesser.
g Trockenrohr (NS-1) (Anhydron).
h eingeschliffener Hahn.
i Bestimmungsapparatur mit eingeschmolzener Siebplatte.
k Reaktionskolben.
l Heber.
m Probenäpfchen.
n Stahleinsatz.
o Kühlzapfen.
p Zuleitung von der Umlaufpumpe.
q Zuleitung des Kühlwassers.
r Ableitung zurück zur Umlaufpumpe.
s Ableitung des Kühlwassers.
t Sicherheitskugel.
u Vorlage.
v Bürette mit 0,1 n HCl.

5. Apparatur.

Die Apparatur (Abb. 4) besteht aus einem Mittelteil, in den der N_2-Strom durch ein mit Magnesiumperchlorat gefülltes Trockenrohr (*g*) eintritt, dort den in der Reaktion entstandenen Ammoniak mitnimmt und durch das Ableitungsrohr in die mit 0,1 n HCl beschickte Vorlage (*u*) führt.

Der Mittelteil hat eine eingeschmolzene Glassiebplatte, auf die das Näpfchen mit der Probe bei der Bestimmung aufgestellt wird; darunter ist abnehmbar ein 50-ml-Kölbchen (NS-4) zur Aufnahme des Lösungsmittels und des Natriumamids angebracht (*i*—*n*).

Ein Kühlzapfen (*o*) wird mit einem Kappenschliff (NS-4) so aufgesetzt, daß das abfließende Lösungsmittel die Probe in den Reaktionskolben hineinextrahiert. Wir wählten diese Anordnung, um die Probe gelöst mit dem Natriumamid in Berührung zu bringen, da wir befürchteten, daß bei Einwerfen einer Substanz in Form einer Pille ein Teil ungelöst bleiben und so der Reaktion entzogen würde.

---

[29] *A. Müller* und *A. Sauerwald*, Mh. Chem. **48**, 521 (1927).
[30] *H. Adkins* und *H. R. Billica*, J. Amer. chem. Soc. **70**, 695 (1948).
[31] *V. Prelog, O. Jeger* und Mitarb., Helv. chim. Acta **29**, 360, 684 (1946).

Um das Abfließen der Probelösung aus dem Näpfchen zu erleichtern, wurde in dieses ein zirka 2 mm dickes gebogenes Glasröhrchen (*l*) als Heber eingehängt.

6. Ausführung der Bestimmung.

Das Natriumamid wird in den Reaktionskolben eingewogen und 25 ml absoluten Lösungsmittels zugegeben. Dann wird die Apparatur an den gereinigten N_2-Strom angeschlossen (siehe Abb. 4, *a*—*e*). Der Gasstrom geht nun durch einen Strömungsmesser (*f*) und wird dort auf konstanten Überdruck eingestellt.

Die Vorlage wird mit destilliertem Wasser 4 cm hoch gefüllt. Man gibt 2 Tropfen Mischindikator zu und stellt mit einem Tropfen 0,1 n HCl auf gerade saure Reaktion ein. Das Ableitungsrohr taucht in die Vorlage bis fast zum Boden ein.

Nun wird die Kühlung eingeschaltet und der Reaktionskolben (*k*) im Bad von 70 bis 80° C vorsichtig angeheizt.

Nach Maßgabe der NH_3-Entwicklung (kenntlich durch den Farbumschlag des Indikators) wird neue Säure zugegeben, so daß die vorgelegte Lösung immer schwach sauer reagiert. Die $NaNH_2$-Äthersuspension wird als NH_3-frei angesehen, wenn ein Tropfen der 0,1 n HCl in mindestens 15 Min. nicht mehr neutralisiert wird.

Ist das Auskochen beendet, unterbricht man das Heizen. Mittels einer Umlaufpumpe leitet man dann durch den Kühler (*o*) 40 bis 50° C warmes Wasser, um beim Aufmachen der Apparatur und Einbringen der Probe die Bildung von Kondenswasser am Kühlzapfen zu vermeiden.

Mittlerweile wurde die Einwaage in das Näpfchen gegeben; sie soll mindestens 1, aber höchstens 3 Millimol betragen. Das Näpfchen mit der Probe wird in einen Stahleinsatz gestellt und der Heber eingehängt. Nun erst öffnet man die Apparatur durch Abnehmen des Kühlzapfens — Stickstoffstrom hierbei nicht ausschalten — und stellt das Näpfchen im Einsatz[32] auf die Siebplatte. Der Kühler wird sofort wieder aufgesetzt. Wenn der Kühlzapfen wieder an seinem Platz ist, wartet man kurze Zeit, ehe wieder angeheizt wird, damit der trockene Stickstoff etwa eingedrungene Luft verdrängen kann. Die Zeit zwischen dem Unterbrechen der Heizung und dem Wiederanheizen beträgt, je nachdem, ob eine oder zwei Apparaturen gleichzeitig bedient werden, 20 bis 30 Min. In dieser Zeit wird die Vorlage ausgespült und mit frischem, destilliertem Wasser gefüllt. Und wieder stellt man auf eben saure Reaktion ein.

Nun schaltet man den Kühler auf Leitungswasser um und heizt den Reaktionskolben im Bad wieder an. Wenn der Äther kocht, füllt sich das Probenäpfchen bald mit dem vom Kühler abtropfenden Lösungsmittel und die gelöste Substanz fließt durch den Heber in den Reaktionskolben. Die Zeit, zu welcher der erste Farbumschlag stattfindet, wird als Anfangspunkt der Zeit-Umsatzkurve genommen. Man läßt nun sofort neue Säure nachfließen, notiert sich die zugesetzte Menge und dann die Zeit, wann sie verbraucht ist.

[32] Um das Einführen der Probe zu erleichtern, ist an dem Stahleinsatz ein 2 mm dicker Draht angelötet. Die Einsatzwand hat zwei gegenüberliegende 1,5 bis 2 mm breite Schlitze, damit die Lösungsgeschwindigkeit beobachtet werden kann.

Über die Selbstzersetzung von Wasserstoffsuperoxyd.

Von

E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 2. Jan. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jan. 1952.)

Unter Selbstzersetzung von Wasserstoffsuperoxyd sei eine solche Zersetzung von H_2O_2 in H_2O und O_2 verstanden, die *nicht* unter die wohlbekannte Gruppe der „Redox"-Katalysen des Wasserstoffsuperoxyds eingereiht werden kann, die also nicht etwa im Wege eines X^{n+}-Ionenzusatzes unter Ausbildung des betreffenden stationären Zustandes zustande kommt, gemäß dem Schema[1]:

$$H_2O_2 \rightleftarrows HO_2^- + H^+$$

$$X^{n+} + H_2O_2 \rightarrow X^{(n+1)+} + OH^- + OH$$

$$X^{(n+1)+} + HO_2^- \rightarrow X^{n+} + HO_2$$

$$HO_2 + OH \rightarrow H_2O + O_2$$

$$H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O$$

$$2\,H_2O_2 \rightarrow 2\,H_2O + O_2;$$

während solcherart der Ablauf dieser Bruttoreaktion gewissermaßen nur indirekt, aus der Kombination zweier unabhängiger, in ihrer gemeinsamen Komponente gegenläufiger Vorgänge resultiert, so sei Selbstzersetzung bruttogemäß wohl der gleiche Vorgang, doch nicht über einen stationären Zustand laufend, sondern gebunden an die Molekülgattung „Wasserstoffsuperoxyd" als solche.

Der Mechanismus einer solchen Selbstzersetzung scheint mir in recht gesicherter Weise dargelegt werden zu können. Wenn ich aber, hieran anschließend, im folgenden den weiteren Versuch unternehme, einer

[1] Siehe z. B. *E. Abel,* Z. Elektrochem. **14,** 598 (1908); Mh. Chem. **41,** 405 (1920); **79,** 457 (1948).

Hypothese Raum zu geben zur Deutung des — meines Erachtens gleichen — Mechanismus der *Wasserstoffsuperoxyd-Katalysen durch kolloidale Metalle*, so bin ich mir bewußt, hiermit ein Problem aufzuzeigen, dessen Lösung keineswegs so gesichert erscheint, als daß es nicht einer tiefergehenden experimentellen und theoretischen Erkundung bedürftig wäre.

Es kann seit *F. Haber*[2] kaum einem Zweifel unterliegen, daß

A. der Mechanismus der Selbstzersetzung

keineswegs mit deren Bruttoreaktion, weder in obiger, noch in der „hälftig" angeschriebenen Form identisch ist. Gerade aber die dieser negativen Aussage gegenüberstehende, auf *Haber* zurückgehende positive Erkenntnis von der Wirksamkeit des Wasserstoffsuperoxyds ist es, die, scheint mir, zwingend auf die Möglichkeit eines Selbstzerfalles von chemisch reinem H_2O_2, so geringfügig dieser auch sein mag, hinweist. Denn, da Wasserstoffsuperoxyd in der Molgattung H_2O_2 ein Oxydationsmittel, in der Molgattung — seinem Dissoziationsprodukte — HO_2^- ein Reduktionsmittel enthält, so muß es, von H_2O_2 aus besehen, zu dessen Reduktion, von HO_2^- aus besehen, zu dessen Oxydation kommen können, im Ergebnis zu *Selbstreduktion* von Wasserstoffsuperoxyd im Wege des *Mechanismus*[3]:

$$H_2O_2 \rightleftharpoons HO_2^- + H^+$$

$$\varkappa^4;\quad HO_2^- + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + OH^- + OH$$

$$HO_2 + OH \rightarrow H_2O + O_2^5$$

$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$$

$$2\,H_2O_2 \rightarrow 2\,H_2O + O_2.$$

Dieser Mechanismus führt zu der *Kinetik*

$$\frac{d(O_2)}{dt} = \varkappa\,[HO_2^-]\,[H_2O_2],$$

[2] *F. Haber* und *R. Willstätter*, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2844 (1931). — *F. Haber* und *J. Weiß*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **147**, 332 (1934).

[3] Nächst dieser Auffassung kommen, soweit ich sehe, *A. Simon* und *M. Marchand* [Z. anorg. allg. Chem. **262**, 192 (1950)], die jedoch die Wechselwirkung zwischen H_2O_2 und HO_2^- in der Reaktion

$$HO_2^- + H_2O_2 \rightarrow O_2 + OH^- + H_2O$$

sehen, „in einer Form, die vollkommen analog läuft dem von *Haber* und *Weiß*, sowie von *Simon* und Mitarbeitern angegebenen Zersetzungsschema für die H_2O_2-Katalyse"; daß dieses Zersetzungsschema nicht richtig ist, wurde von mir wiederholt dargetan und diskutiert [Mh. Chem. **79**, 457 (1948); **80**, 776 (1949); **81**, 685 (1950)].

[4] $\varkappa$ ist der Geschwindigkeitskoeffizient der geschwindigkeitbestimmenden — unterstrichenen — Reaktion.

[5] Siehe Anm. 1, drittzitierte Arbeit, speziell S. 459, Anm. 10.

und da unter den obwaltenden Bedingungen

$$[HO_2^-] = [H^+] = \sqrt{K\,[H_2O_2]},$$

wo K die Dissoziationskonstante von H_2O_2 ist, so ist weiterhin

$$v = -\frac{d(H_2O_2)}{dt} = \bar{\varkappa}\,[H_2O_2]^{3/2}, \qquad \varkappa = 2\,\varkappa\sqrt{K},$$

und integriert, wenn $a - x$ die Momentankonzentration von H_2O_2 ist,

$$\frac{1}{\sqrt{a-x}} - \frac{1}{\sqrt{a}} = 2\,\bar{\varkappa}\,t.$$

Ein experimenteller Beleg für diese Kinetik könnte erst dann erbracht werden, wenn Wasserstoffsuperoxyd vorläge, das den angegebenen Voraussetzungen völliger Reinheit entspräche, bei völligem Ausschluß jeglicher Einwirkung seitens der Begrenzungsflächen. Ob solche extreme Bedingungen experimentell zu erreichen sind, bleibe dahingestellt. Wohl aber scheint es mir nicht nur von theoretischem, sondern auch von praktischem Interesse, zu einer zumindest größenordnungsmäßigen Angabe des Zahlenwertes des Geschwindigkeitskoeffizienten $\varkappa$ der Selbstzersetzung zu gelangen, da auf diese Weise das Ziel gegeben wäre, dem Reinigung und Aufbewahrung von Wasserstoffsuperoxyd zuzustreben hätte.

Der Weg dahin scheint mir gangbar, denn da die Zersetzung *alkalischer* Wasserstoffsuperoxydlösungen in Hinblick auf die Rolle, die das HO_2^--Ion spielt, ganz offenbar dem gleichen Mechanismus unterliegt wie die vorhin diskutierte Selbstzersetzung neutralen Wasserstoffsuperoxyds, und die Literatur über den Verlauf der Zersetzung solcher Lösungen Angaben enthält — allerdings spärliche und bei weitem nicht so exakte, als es wünschenswert wäre[6] —, so muß die Untersuchung der

[6] Soweit die Durchsicht der Literatur mir gezeigt hat, liegt kaum eine Untersuchung vor, die bei systematischer Variation der Versuchsbedingungen und unter Beachtung aller Begleitumstände geradewegs der *Kinetik* dieser Zersetzung gegolten hätte (siehe übrigens Anm. 20); solche Zersetzung wurde im allgemeinen nur vergleichsweise und daher nicht immer mit hinreichender Präzision kinetisch verfolgt. Dies sei im Hinblick auf die nachstehend berechneten Zahlenwerte vorausgeschickt. Daß trotzdem aus den solcherart vorliegenden Daten gewisse Schlüsse gezogen werden können, erscheint mir kaum zweifelhaft. — Über die Empfindlichkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit gegenüber OH^- siehe etwa *G. Lemoine*, C. R. Acad. Sci. Paris **161**, 47 (1915); Bull. Soc. chim. France **19**, 354, 401 (1916).

[7] Diese Voraussetzung wird um so eher zutreffen, je größer das Verhältnis $(H_2O_2) : (OH^-)$ ist, sie sei jedoch mangels näherer Daten im Gesamtumfange des Alkalizusatzes angenommen; dies bedeutet, daß bei überschüssigem Alkali — (NaOH) — Na_2O_2 als weithin zu $NaHO_2$ hydrolysiert betrachtet wird.

B. Kinetik der Zersetzung alkalischer Wasserstoffsuperoxydlösungen

Antwort auf die gestellte Frage geben können.

Es sei vorausgesetzt[7], daß Zusatz von Alkali (OH^--Ionen) zu H_2O_2 zu in stöchiometrischem Sinne einheitlichem saurem Alkaliperoxyd $NaHO_2$[8] führt, die praktisch vollkommen zu HO_2^- dissoziiert sei. Dieses letztere Ion erfährt Hydrolyse im Sinne der Umsetzung

$$\Gamma;\quad \overset{b-\xi}{HO_2^-} + H_2O \rightleftarrows \overset{a-b+\xi}{H_2O_2} + \overset{\xi}{OH^-},$$

so daß die (Anfangs-) Konzentrationen (Mol/l) $[H_2O_2]$[9], $[HO_2^-]$ und $[OH^-]$ durch die oberhalb der Symbole angeführten Ausdrücke gegeben sind, sofern die der Zersetzung anheimfallende alkalische Wasserstoffsuperoxydlösung an stöchiometrischen Anfangskonzentrationen (pro Liter) a Mole H_2O_2 und b Mole OH^- enthält und ξ (Mol/l) das Ausmaß der Hydrolyse bedeutet[10]. Aus der Hydrolysekonstante Γ:

$$\Gamma = \frac{[H_2O_2]\,[OH^-]}{[HO_2^-]} = \frac{(a-b+\xi)\,\xi}{b-\xi} = \frac{K_w}{K}\,{}^{11},$$

berechnet sich

$$\xi = \frac{a-b+\Gamma}{2}\left\{\sqrt{\frac{4\,b\,\Gamma}{(a-b+\Gamma)^2}+1}-1\right\}.$$

Der oben angegebene geschwindigkeitbestimmende Teilvorgang $HO_2^- + H_2O_2$ führt mithin für die Geschwindigkeit der Selbstzersetzung von Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung zu der Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{d(O_2)}{dt} = \varkappa\,[HO_2^-]\,[H_2O_2] = \varkappa\,\Pi;\quad \Pi = [HO_2^-]\,[H_2O_2],$$

so daß sich für die Anfangsgeschwindigkeit v_0 ergibt:

$$v_0 = \left(-\frac{d(H_2O_2)}{dt}\right)_{t=0} = 2\,\varkappa\,(a-b+\xi)\,(b-\xi)$$

---

[8] Siehe etwa *E. Wiegel*, Z. physik. Chem. **143**, 81 (1929). — *H. T. Calvert* [Z. physik. Chem. **38**, 513 (1901)] gelangt im Wege von Verteilungs- und Gefrierpunktsmessungen zur Formel NaO_2 für Natriumperoxyd. Wie eine kritische Durchsicht seiner Zahlenreihen zu ergeben scheint, liegt indessen keine zuverlässige Grundlage für diese Formel vor.

[9] Eckige Klammerung bedeutet die tatsächliche, runde Klammerung die analytische Konzentration.

[10] Die Ableitung ist für den Fall $b < a$ gegeben. Die Endformeln für $[H_2O_2]$ und $[HO_2^-]$ sind von dieser Spezialisierung unabhängig; für ξ sind, wenn $b > a$, gemäß

$$\overset{a-\xi}{HO_2^-} + H_2O \rightleftarrows \overset{\xi}{H_2O_2} + \overset{b-a+\xi}{OH^-}$$

in der angegebenen Formel a und b gegeneinander zu vertauschen.

[11] $K_w = [H^+]\,[OH^-]$.

$$= \frac{\varkappa}{2}(a - b - \Gamma + R)(a + b + \Gamma - R),$$

wo

$$R = \sqrt{(a-b)^2 + \Gamma\{2(a+b) + \Gamma\}},$$

und weiterhin für die Geschwindigkeit $v\left(= \frac{dx}{dt}\right)$ zur Zeit t:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\varkappa}{2}(a - b - \Gamma - x + R_x)(a + b + \Gamma - x - R_x),$$

wo

$$R_x^2 = \sqrt{(a - b - x)^2 + \Gamma\{2(a + b - x) + \Gamma\}}.$$

Diese Beziehungen sind zweier Extremlagen fähig, je nachdem H_2O_2 gegenüber OH^- hinreichend überschüssig oder unterschüssig ist, um die Hydrolyse so weitgehend zurückzudrängen, daß ξ neben b und $a - b$, bzw. neben a und $b - a$ vernachlässigt werden kann; dann gilt innerhalb der betreffenden Bereiche im ersteren Falle

$$v_0 = 2\varkappa b(a - b), \qquad \ln\frac{a-b}{a-b-x} = 2\varkappa b t,$$

im letzteren Falle

$$v_0 = 2\varkappa a\xi = 2\varkappa\Gamma\frac{a^2}{a-b}; \qquad \ln\frac{a}{a-x} - \frac{bx}{a(a-x)} = 2\varkappa\Gamma t.$$

Wenn nun auch nicht hinreichendes Versuchsmaterial vorliegt, um an Hand dieser Beziehungen den Geschwindigkeitskoeffizienten $\varkappa$ exakt — nicht bloß der Größenordnung nach — festzulegen, so scheint mir dem entwickelten Mechanismus ein auffälliges, den Versuchsdaten, soweit ich sehe, klar zu entnehmendes Verhalten die erforderliche Stütze zu geben: das Vorliegen von *Geschwindigkeitsmaxima* bei Variation des Alkalizusatzes (b) unter Festhaltung der Wasserstoffsuperoxydkonzentration (a). Das Auftreten solcher Maxima im Bereiche alkalischer H_2O_2-Lösungen wird in der Literatur unter verschiedenartigen Bedingungen angemerkt[12], doch scheint dieses Verhalten gerade den Forschern,

[12] *G. Phragmen*, Medd. Vetenskapsakad. Nobelinst. **5**, Nr. 22, 1 (1919). — *L. Pisarzhevskii* und *V. Roiter*, Chem. Abstr. **21**, 2414 (1927). — *Tschugajeff* und *I. Bikerman*, Z. anorg. allg. Chem. **172**, 227 (1928), mitgeteilt von *E. Fritzmann*. — *V. G. Morales*, Rev. acad. cienc. Madrid **28**, 38 (1931). — *Cochet* und *Perchet*, Chim. et Ind. **28**, 785 (1932), mitgeteilt von *V. Makow*. — *A. Sieverts* und *H. Brüning*, Z. anorg. allg. Chem. **204**, 291 (1932). — *I. S. Teletov* und *N. A. Braunshtein*, Chem. Abstr. **34**, 669 (1940). — *I. S. Teletov* und *D. N. Gritzan*, Chem. Abstr. **37**, 3659, 6526 (1943). — *P. Pierron*, C. R. Acad. Sci. Paris **222**, 1107 (1946); Bull. Soc. chim. France **1949**, 754. — Siehe ferner *W. M. Wright* und *E. K. Rideal*, Trans. Faraday Soc. **24**, 530 (1928). — *W. M. Wright*, ebenda **24**, 539 (1928). — *H. v. Euler* und *B. Jansson*, Mh. Chem. **53/54**, 1014 (1929). — Zusammenfassungen: *W. Machu*, Das Wasserstoffsuperoxyd und die Perverbindungen. Wien: Springer-Verlag. 1937. — *O. Kausch*, Das Wasserstoffsuperoxyd (Eigen-

die dieses Gebiet erstmalig und weitgehendst untersucht haben, und deren Ergebnisse vor einem halben Jahrhundert, in der Frühzeit physikalisch-chemischer Forschung nachhaltiges Aufsehen erregt haben — *G. Bredig* und seiner Schule —, merkwürdigerweise entgangen zu sein.

Daß der entwickelte Mechanismus zu einem Geschwindigkeitsmaximum führt, ist unmittelbar ersichtlich, denn die Geschwindigkeit als Produkt zweier Faktoren nähert sich der Null mit Annäherung jedes der beiden Faktoren, $[H_2O_2]$, $[HO_2^-]$, gegen Null[13]. Durch Differentiation findet man leicht, daß bei konstantem a das Produkt Π zu einem Maximum (Π_{max}) wird bei

$$b_{max} = \frac{a}{2} + \Gamma.$$

Mit dem Zahlenwerte von Γ (25° C):

$$\Gamma = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{2{,}27 \cdot 10^{-12\,14}} = 4{,}4 \cdot 10^{-3}$$

wird b_{max}, die Konzentrationen ausgedrückt in Millimolen pro Liter,

$$b_{max} = \frac{a}{2} + 4{,}4.$$

Tabelle 1 umfaßt die Versuchsdaten, die der *Bredig*schen Schule[15] entstammen. Sie sind, soweit ich der Literatur entnehmen kann, die einzigen unter möglichstem Ausschluß von Fehlerquellen durchgeführten Messungen der Selbstzersetzung von Wasserstoffsuperoxyd jeweils konstanter Konzentration unter systematischer Variierung des Zusatzes an Alkali im Bereiche $(OH^-) \gg (H_2O_2) \gg [H_2O_2]$. Die Bruttokonzentrationen an letzterem (b) finden sich in Kol. 1 eingetragen. Kol. 3, 12, 21, 30, 39 enthalten die nach obigen Formeln berechnete Konzentration an H_2O_2 — $[H_2O_2]$ —, Kol. 4, 13, 22, 31, 40 jene an HO_2^- — $[HO_2^-]$ —; in die unmittelbar nachfolgenden Kol. (5, 14, 23, 32, 41) sind die Produkte Π

schaften, Herstellung und Verwendung)"; Monographien über chemisch-technische Fabrikmethoden. Halle a. S.: W. Knapp. 1938.

[13] Die Zersetzungsgeschwindigkeit alkalifreien Wasserstoffsuperoxyds ist so geringfügig (siehe weiter unten), daß diese außer Betracht bleiben kann.

[14] K, Dissoziationskonstante von H_2O_2: $(1{,}74 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-12}$ (20° C) [*M. G. Evans* und *N. Uri*, Trans. Faraday Soc. **45**, 224 (1949)], woraus sich mit der Neutralisationswärme von + 8600 cal [*R. A. Joyner*, Z. anorg. allg. Chem. **77**, 103 (1912)] $2{,}3 \cdot 10^{-12}$ (25° C) berechnet; $2{,}4 \cdot 10^{-12}$ (25° C) (*R. A. Joyner*, l. c.); $1{,}55 \cdot 10^{-12}$ (20° C) [*V. A. Kargin*, Z. anorg. allg. Chem. **183**, 77 (1929)]. — Siehe auch *W. T. K. Wynne-Jones*, J. Chim. phys. **46**, 337 (1949).

[15] *G. Bredig* und *R. Müller v. Berneck*, Z. physik. Chem. **31**, 258 (1899) [Tabellen 12 und 13; $(H_2O_2) \cdot 10^3 = 20{,}8$ und 23,8]. — *G. Bredig* und *W. Reinders*, Z. physik. Chem. **37**, 323 (1901) [Tabelle 1; $(H_2O_2) \cdot 10^3 = 45$]. — *D. McIntosh*, J. physic. Chem. **6**, 15 (1902) [Tabelle VIII; $(H_2O_2) \cdot 10^3 = 25$]. — *G. Bredig* und *M. Fortner*, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 798 (1904). — Siehe auch *G. Bredig*, Anorganische Fermente. Leipzig: W. Engelmann. 1901.

Tabelle 1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	$a = (H_2O_2) = 20{,}8 \cdot 10^{-3}$								
$b \cdot 10^3 = (OH^-) \cdot 10^3$	$(OH^-)_{max.} \cdot 10^3$	$[H_2O_2] \cdot 10^3$	$[HO_2^-] \cdot 10^3$	$\Pi \cdot 10^6$	$v \cdot 10^6$	$2\varkappa$	Pt : $\frac{1}{300\,000}$		
							$v_{Pt} \cdot 10^6$	$t'_{50\%}$	$2\varkappa_{Pt}$
1000		—	—	—	—	—	—	—	—
500		—	—	—	—	—	—	—	—
390		0,25	20,6	5,2	5,6	(1,1)	90	—	17,
250		—	—	—	—	—	—	—	—
125		0,84	20,0	16,8	(68)	(4,0	350	34	20,
62,5		2,0	18,8	37,6	21	0,56	490	34	13,
31,2		4,6	16,2	75	15	0,2	800	22	10,
15,6	14,8	10,0	10,8	108	10	0,09	630	25	5,
7,8		16,2	4,1	67	8,5	0,13	580	24	8,
5,0		—	—	—	—	—	—	—	—
3,9		17,7	3,1	55	—	—	360	28	6,
1,95		—	—	—	—	—	—	—	—
1,0		—	—	—	—	—	—	—	—
0,195		—	—	—	—	—	—	—	—
0,00		20,8	—	—	~ 0,5	—	74	—	—

1	11	12	13	14	15	16	17	18	19
	$a = (H_2O_2) = 23{,}8 \cdot 10^{-3}$								
$b \cdot 10^3 = (OH^-) \cdot 10^3$	$(OH^-)_{max.} \cdot 10^3$	$[H_2O_2] \cdot 10^3$	$[HO_2^-] \cdot 10^3$	$\Pi \cdot 10^6$	$v \cdot 10^6$	$2\varkappa$	Pt : $\frac{1}{300\,000}$		
							$v_{Pt} \cdot 10^6$	$t'_{50\%}$	$2\varkappa_{Pt}$
1000		0,11	23,7	2,6	~ 0	—	43	520	16
500		0,22	23,6	5,2	~ 0	—	80	162	15
390		—	—	—	—	—	—	—	—
250		0,51	23,3	12	~ 0	—	200	70	16
125		1,0	22,8	23	2	0,1	370	34	16
62,5		2,4	21,4	51,5	5	0,1	430	34	8,
31,2	16,3	6	17,8	107	53	0,5	650	22	6,
15,6		12,3	11,5	142	35	0,25	480	25	3,
7,8		18,7	5,1	95	17	0,18	460	24	4
5,0		—	—	—	—	—	—	—	—
3,9		20,6	3,2	66	13,5	0,2	390	28	5,
1,95		22,2	1,6	36	11,5	0,32	270	34	7
1,0		—	—	—	—	—	—	—	—
0,195		—	—	—	—	—	—	—	—
0,00		23,8	—	—	~ 7	—	~ 70	—	—

1	20	21	22	23	24	25	26	27	28
$b \cdot 10^3 =$ $= (OH^-) \cdot 10^3$	$a = (H_2O_2) = 45 \cdot 10^{-3}$								
	$(OH^-)_{max.} \cdot 10^3$	$[H_2O_2] \cdot 10^3$	$[HO_2^-] \cdot 10^3$	$\Pi \cdot 10^6$	$v \cdot 10^6$	$2\varkappa$	Au : $\frac{1}{80\,000}$		
							$v_{Au} \cdot 10^6$	$t'_{50\,\%}$	$2\varkappa_{Au}$
0		—	—	—	—	—	—	—	—
0		—	—	—	—	—	—	—	—
0		—	—	—	—	—	—	—	—
0		0,94	44	41,5	20,2	0,5	82	268	2,0
5		—	—	—	—	—	—	—	—
2,5		6,7	38,3	257	22,4	0,09	625	39	2,4
1,2	26,9	19,6	25,4	500	39	0,08	1680	17	3,4
5,6		31,3	13,7	430	39	0,09	1690	14	3,9
7,8		38,0	7,0	266	33	0,13	1520	17	5,7
5,0		40,5	4,5	182	18,7	0,10	1130	23	6,2
3,9		—	—	—	—	—	—	—	—
1,95		43,2	1,8	76	11,4	0,15	705	34	9,3
1,0		—	—	—	—	—	290	79	7,2
0,195		44,8	0,18	8,0	0,8	0,10	48	1300	6,0
0,00		45,0	—	—	—	—	—	—	—

1	29	30	31	32	33	34	35
$= (OH^-) \cdot 10^3$	$a = (H_2O_2) = 25 \cdot 10^{-3}$						
	$(OH^-)_{max.} \cdot 10^3$	$[H_2O_2] \cdot 10^3$	$[HO_2^-] \cdot 10^3$	$\Pi \cdot 10^6$	$v \cdot 10^6$	$2\varkappa$	Ag $\frac{1}{180\,000}$
							$t'_{50\,\%}$
0		0,11	24,9	2,8	5,6	(2,0)	—
0		0,23	24,8	5,7	5,1	(0,9)	—
0		—	—	—	—	—	—
0		0,53	24,5	12,9	3,3	0,27	143
5		1,06	24,0	25,4	6,9	0,27	7,4
2,5		2,62	22,4	58,6	5,0	0,09	—
1,2		5,82	19,2	112	14,8	0,13	14,7
5,6	16,9	13,2	11,75	156	29,0	0,19	69,0
7,8		19,2	6,6	111,5	13,9	0,13	—
5,0		—	—	—	—	—	—
3,9		21,8	3,2	69,5	8,9	0,13	—
1,95		23,3	1,65	38	8,1	0,31	—
1,0		—	—	—	—	—	—
0,195		—	—	—	—	—	—
0,00		25,0	—	—	0,7	—	—

1	36	37	38	39	40	41	42
$b \cdot 10^3 = (OH^-) \cdot 10^3$	$a = (H_2O_2) = 100 \cdot 10^{-3}$						
	Pd : $\frac{1}{100000}$		$\frac{1}{20000}$				
	$(OH^-)_{max.} \cdot 10^3$	$t'_{50\,\%}$	$(OH^-) \cdot 10^3$	$[H_2O_2] \cdot 10^3$	$[HO_2^-] \cdot 10^3$	$\Pi \cdot 10^6$	$v \cdot 10^6$
1000		48	0,33	97,7	0,32	31	1,5
500		28	10	90,5	9,5	860	$\gg 4$
390		—					
250		15					
125		—					
62,5	54,4	10					
31,2		—					
15,6		19					
7,8		—					
5,0		—					
3,9		30					
1,95		—					
1,0		—					
0,195		—					
0,00		—					

dieser beiden Konzentrationen eingetragen, die nächsten Kol. (6, 15, 24, 33, 42) enthalten die gemessenen Anfangsgeschwindigkeiten[16] (v; Mol/l H_2O_2; Min.$^{-1}$) und die nachfolgenden (7, 16, 25, 34) den auf H_2O_2 bezogenen Geschwindigkeitskoeffizienten $2\varkappa \left(= \frac{v}{\Pi} = \frac{v}{[HO_2^-][H_2O_2]}\right)$.

Man erkennt, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit v von H_2O_2 in alkalischer Lösung mit stetig variiertem Alkalizusatz durchwegs ein *Maximum*[17] durchschreitet, und daß dieses nahezu oder völlig zusammenfällt mit dem Maximum[17], das das Produkt Π aufweist; die Lage von b_{max} bzw. $(OH^-)_{max} \cdot 10^3$ ist in Kol. 2, 11, 20, 29, 36 verzeichnet. Zusammenhalt zwischen v_{max} und b_{max} bzw. Π_{max} läßt wohl deutlich erkennen, daß v und Π parallel laufen.

Die Abb. 1 bis 3 zeigen den Bestand eines solchen Parallelismus wohl noch deutlicher; sie dürften kaum in anderer Weise als im Sinne des angegebenen Mechanismus zu diskutieren sein. Man vergleiche den Verlauf der Π- und v-Kurven in jeder der Darstellungen. Um das Gesamtgebiet zu erfassen, ist in Abb. 2 und 3 der bruttogemäße OH^--Gehalt in logarithmischer Zählung aufgetragen; die strichpunktierten Kurven in Abb. 3 beziehen sich auf Zusätze von Kaliumhydroxyd[18] an Stelle

[16] Wo Parallelbestimmungen vorliegen, wurden Mittelwerte genommen.
[17] In der Tabelle 1 fettgedruckt.
[18] *McIntosh*, l. c., Tabelle XI. Zusatz von Ammoniak (*McIntosh*, l. c.,

von Natriumhydroxyd, das sonst überall Verwendung fand; in jeder der Figuren ist durch einen Vertikalstrich die Lage von b_{max} (berechnet) eingezeichnet.

Der Geschwindigkeitskoeffizient $2\varkappa$ der Selbstzersetzung von H_2O_2 findet sich in Kol. 7, 16, 25, 34 angegeben. Mehr als größenordnungsmäßige Übereinstimmung ist, wie bereits bemerkt, nicht zu erwarten,

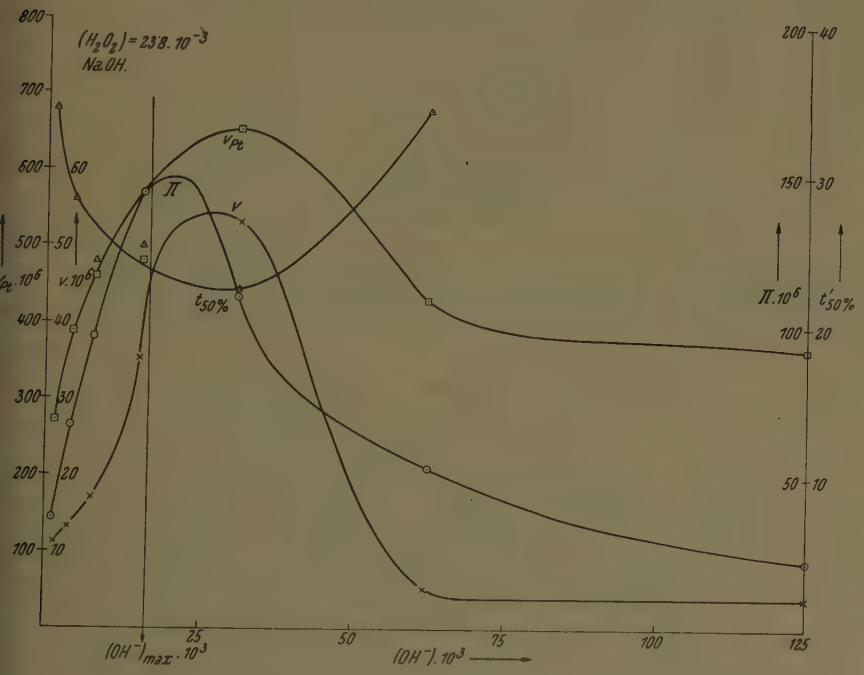


Abb. 1.

wobei aus naheliegenden Gründen der Bereich $(OH^-) > (H_2O_2)$ in der Bewertung zurücktreten muß; die Größenordnung indessen tritt, scheint mir, offenkundig zutage:

$$2\varkappa \sim 10^{-1}\,[(\text{Mol/l})^{-1};\ \text{Min.}^{-1};\ 25^\circ\,\text{C}].$$

In Ergänzung der Tabelle 1 sei in Tabelle 2 noch eine weitere Versuchsreihe[19] angeführt, und zwar in ausführlicherer Darstellung, um die Einzelwerte zum Ausdruck zu bringen.

Tabelle XIII) bedingt besondere Verhältnisse; einerseits tritt unter gewissen Umständen durch H_2O_2 Oxydation von NH_3 ein, anderseits führt der schwachbasische Charakter von Ammoniak zu gegenüber Alkalihydroxyd erheblicherem Ausmaß der Hydrolyse von NH_4HO_2, die die Lage eines v_{max} weitgehend verschiebt.

[19] *G. Bredig* und *M. Fortner*, l. c.

Tabelle 2.

(H_2O_2)	(NaOH)	Titration ccm $KMnO_4$					$v_0 = \left(-\frac{d(H_2O_2)}{dt}\right)_{t=0}$	ξ	$[H_2O_2]$	$[HO_2^-]$	Π	$\frac{v_0}{\Pi} \cdot 30 = 2\varkappa = \frac{v_0}{\Pi}$
		Anfangswert ccm	nach Minuten	ccm	Δ ccm	(Δ ccm per 1 Minute) $\cdot 10^3$						
$\cdot 10^3$							$\cdot 10^3$					
		8,44	38	8,03	0,41	1,08						
		8,40	40	7,90	0,50	1,25						
100	16,6	7,93	56	7,30	0,63	1,12	0,13	0,84	84,2	15,8	1,28	0,10
		7,60	53	7,00	0,60	1,13						
		7,71	37	7,39	0,32	0,87						
		7,80	40	7,33	0,47	1,17						
	Mittel	8,00			Mittel	1,10						

Mit dem Zahlenwerte von $2\varkappa$ läßt sich nun *die Geschwindigkeit der Selbstzersetzung der Molekülgattung* H_2O_2 (25° C) größenordnungsmäßig berechnen:

$$v_{H_2O_2} \sim 10^{-1}\,[HO^-_2]\,[H_2O_2] \sim 10^{-1}\sqrt{K}\,[H_2O_2]^{3/2}$$
$$\sim 1{,}5 \cdot 10^{-7}\,(H_2O_2)^{3/2}\ (\text{Mol/l; Min.}^{-1};\ 25°\ \text{C})^{21,\,22}.$$

---

[20] Aus Zahlenreihen von *C. Pana* [Trans. Faraday Soc. **24**, 486 (1928)] berechnet sich (40° C) für besonders gereinigte, an Alkali 0,008, 0,013, 0,02 n, an H_2O_2 0,5 n Lösungen, gehalten in mit Paraffinwachs ausgekleideten Gefäßen, $2\varkappa$ zu 0,25, 0,31, 0,30; die für konzentriertere Lösungen (H_2O_2 = 1,5 n) gefundenen niedrigeren Zersetzungswerte dürften kaum reell sein. — Zersetzung von 12,6 molarem Wasserstoffsuperoxyd, 0,0074 n an Alkali, ergab für 35° C $2\varkappa$ = 0,23 (Mol/l; Min.$^{-1}$) [*P. A. Giguère* und *O. Maass*, Canad. J. Res., Sect. B **18**, 84 (1940)]. - In diese Gruppe befriedigend übereinstimmender Ergebnisse fügen sich Messungen von *F. Bürki* und *F. Schaaf* [Helv. chim. Acta **4**, 418 (1921)] nur insofern ein, als der Verlauf des Geschwindigkeitsanstieges bei steigender NaOH-Konzentration (von $4 \cdot 10^{-4}$ bis $1{,}6 \cdot 10^{-1}$; $(H_2O_2) = 1{,}6 \cdot 10^{-1}$; 40° C) ganz ähnlich jenem ist, der in den Abb. 1 bis 3 vorliegt, doch kommt ein Geschwindigkeitsmaximum — überschritten (?) — nicht zum Ausdruck. — Es sei im übrigen bemerkt, daß die daselbst angegebenen Geschwindigkeiten infolge eines Versehens mit $2{,}3^2$ zu multiplizieren sind.

[21] Man vergleiche demgegenüber den, soweit ich sehe, bisher erhaltenen Mindestbetrag der Zersetzungsgeschwindigkeit (H_2O_2 83%; Pyrexglas; Gegenwart einer Metazinsäuresuspension): $1{,}6 \cdot 10^{-5}$ [Mol/l; Min.$^{-1}$; 25° C)]. [*R. Livingston*, J. physic. Chem. **47**, 260 (1943)]. Siehe auch *F. O. Rice*, J. Amer. chem. Soc. **48**, 2099 (1926). — *Kilpatrik, O. M. Reiff* und *F. O. Rice*, ebenda **48**, 3019 (1926). — *F. O. Rice* und *O. M. Reiff*, J. physic. Chem. **31**, 1352 (1927).

[22] Nimmt man 0,1 als tatsächlichen Zahlenwert für $2\varkappa$ an (siehe z. B. Tabelle 2), so würde sich H_2O_2 der Konzentration 1 Mol/l, wenn völlig frei von irgendwelchen „fremden" Einwirkungen, innerhalb eines Jahres

C. Katalyse der Selbstzersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch kolloidale Metalle.

Wenn ich im folgenden versuche, die Katalyse von Wasserstoffsuperoxyd durch kolloidale Metalle als Katalyse der Selbstzersetzung

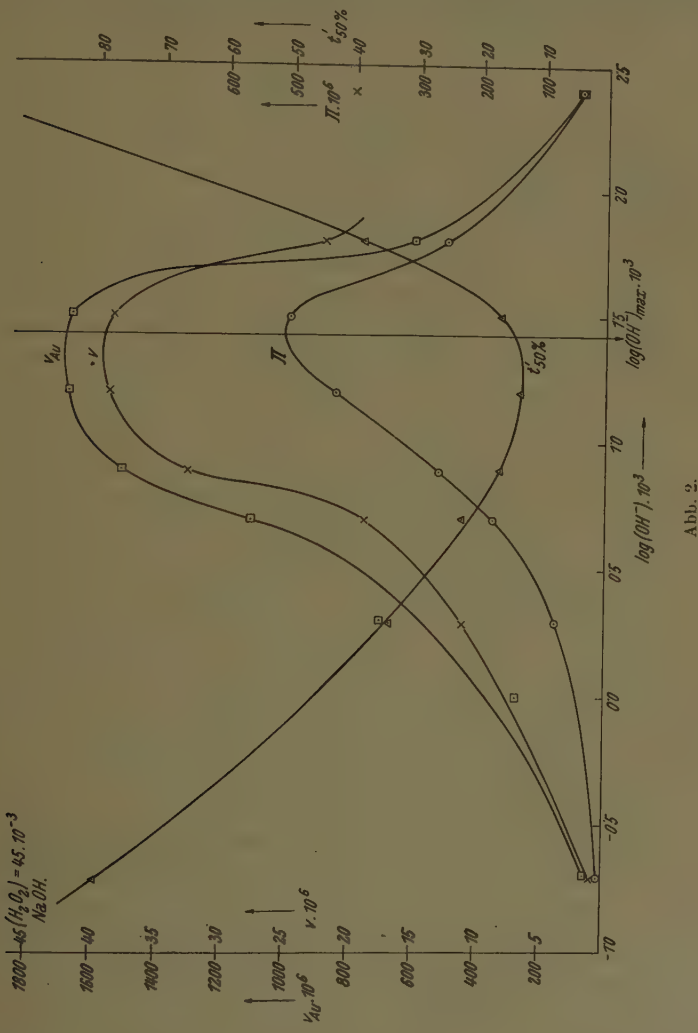


Abb. 2.

$5{,}2 \cdot 10^5$ Min.) bei 25° C zu rund 8% zersetzen. — Für 100° C berechnet ich K aus der Neutralisationswärme (8600 cal; siehe Anm. 14) zu $4{,}2 \cdot 10^{-11}$; er Temperaturkoeffizient der Zersetzungsgeschwindigkeit von keinerlei remden Einflüssen unterworfenem Wasserstoffsuperoxyd ist naturgemäß icht bekannt; nimmt man letzteren zu 2,3 pro 10° C an (*C. Pana*, l. c.),

von Wasserstoffsuperoxyd im eingangs definierten Sinne zu deuten, so wolle hierin nicht schlechthin Ablehnung jener Hypothesen erblickt werden, die bisher zur Erklärung dieser Gruppe von Katalysen herangezogen worden sind, insbesondere der wohlbekannten, auf *Haber*[23] zurückgehenden Annahme, wonach auch diese Katalysen auf dem Wege von Redox-Reaktionen[24] über Platinoxyde zustande kommen mögen,

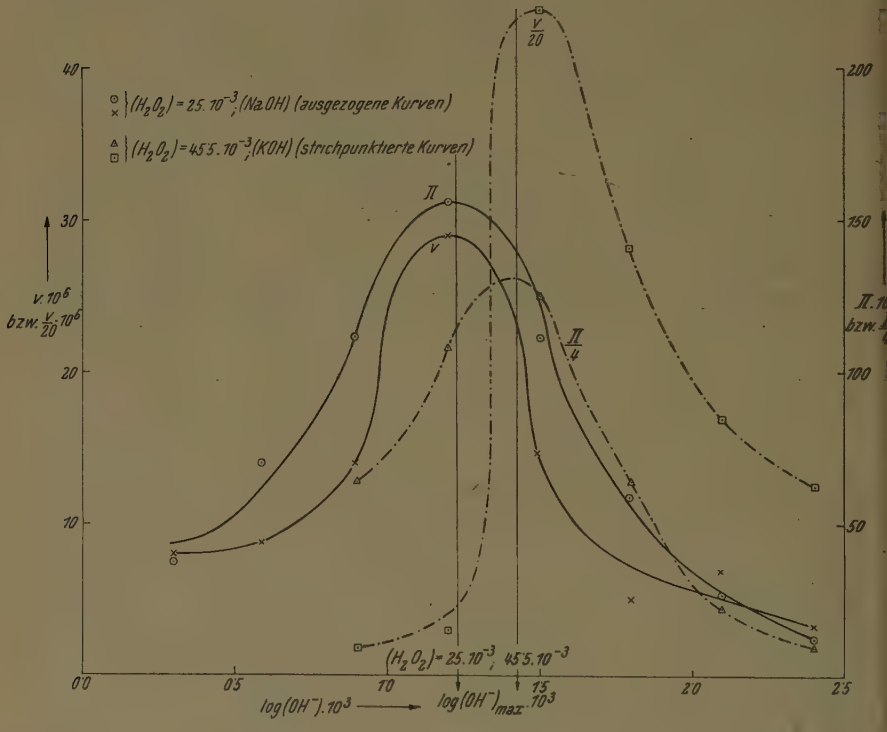


Abb. 3.

wie er unter besonderen Verhältnissen erhalten wurde, so würde sich unter den gleichen Voraussetzungen für 100° C berechnen: $v_{H_2O_2} = 1 \cdot 10^{-4} (H_2O_2)^{3/2}$, was so viel bedeuten würde, als daß siedende 3,4%ige Lösung derartigen Wasserstoffsuperoxyds innerhalb 24 Stdn. zu 14% zersetzt wäre; liegt indessen der sehr viel niedrigere Temperaturkoeffizient von 1,54 (pro 10° C) vor, der gleichfalls unter extremen Vorsichtsmaßregeln von *R. H. Williams* [Trans. Faraday Soc. **24**, 245 (1928)] beobachtet wurde, so würde während gleicher Zeit nur etwa 2,4% zersetzt werden.

[23] *F. Haber* und *S. Grinberg*, Z. anorg. allg. Chem. **18**, 37 (1898). — *F. Haber*, Z. physik. Chem. **34**, 513 (1900); Z. Elektrochem. **7**, 44 (1901). — *H. v. Euler*, Öfvers, K. Vetenskaps. Förhandl. **1900**, 267. — Siehe auch *K. Bornemann*, Z. Elektrochem. **15**, 673 (1909). — *Grube*, ebenda **16**, 621 (1910).

[24] Siehe die einleitenden Bemerkungen.

oder der Voraussetzung des Vorliegens von Diffusions- und Adsorptionsphänomenen[25]. Wohl aber scheint mir ein, wie ich glaube, bisher übersehener Umstand einer anderen Deutung den Vorzug zu geben.

Es herrscht ein auffälliger Parallelismus zwischen den beiden Vorgängen: Selbstzersetzung alkalischer, metallkolloidfreier Wasserstoffsuperoxydlösungen und der Zersetzung alkalischer, metallkolloidhaltiger Wasserstoffsuperoxydlösungen.

Was oben über den Zusammenhalt zwischen v, Π und $(OH^-)_{max}$ gesagt wurde, läßt sich so gut wie wörtlich übertragen auf den Zusammenhalt zwischen $v_{Metallkolloid}$, Π und $(OH^-)_{max}$ und daher weiterhin auf den Zusammenhalt zwischen $v_{unkatalysiert}$ und $v_{katalysiert}$, gleichgültig ob das katalysierende Metallkolloid Platin (v_{Pt}[26]; Tabelle 1, Kol. 8 bis 10 und 17 bis 19), Gold (v_{Au}[27]; Kol. 26 bis 28) oder Palladium[28] (Kol. 36 bis 42) ist[29], in welch letzterem Falle mangels näherer Daten als Maß der Geschwindigkeit bloß die Zeiten 50%igen Umsatzes an H_2O_2 ($t'_{50\%}$) eingetragen sind (Kol. 37); diese finden sich auch für Platin und Gold in den Kol. 9, 18 und 27 verzeichnet[30]. Augenfällig zeigen diesen Parallelismus die Abb. 1 bis 3: die Maxima, bzw. — ad $t'_{50\%}$ — Minima,

---

[25] *W. Nernst*, Z. physik. Chem. **47**, 52 (1904). — *G. Senters*, Z. physik. Chem. **52**, 737 (1904); **53**, 604 (1904); Proc. Roy. Soc. London **74**, 201, 566 (1904/05). — *H. J. Sand*, Z. physik. Chem. **51**, 651 (1904).

[26] Siehe weiterhin an Literatur über kolloidales Platin als Katalysator für H_2O_2: *E. B. Spear*, J. Amer. chem. Soc. **30**, 195 (1908). — *G. Dyer* und *A. B. Dale*, Proc. Chem. Soc. **29**, 55 (1914). — *D. A. MacInnes*, J. Amer. chem. Soc. **36**, 878 (1914). — *G. Lemoine*, C. R. Acad. Sci. Paris **162**, 657 (1916); Bull. Soc. chim. France **19**, 313 (1916). — *Damianovich* und *O. F. F. Nicola*, l. c. — *E. S. Hedges* und *J. E. Myers*, J. chem. Soc. London **125**, 1282 (1924). — *W. A. Heath* und *J. H. Walton*, J. physic. Chem. **37**, 977 (1933). — *Ya Suirkin* und *V. G. Vasil'ev*, Chem. Abstr. **29**, 6827 (1935). — *E. Oliveri-Mandola* und *R. Indovina*, Gazz. chim. Ital. **67**, 53 (1937). — *E. Suito*, Proc. Imp. Acad. Tokyo **12**, 229 (1936); Rev. physic. Chem. Japan **13**, 74 (1939); **15**, 1 (1941). — *E. Deleo*, *R. Indovina* und *A. Parlato*, Ann. di Chimica (Roma) **40**, 251 (1950).

[27] *G. Bredig* und *W. Reinders*, l. c.

[28] *G. Bredig* und *M. Fortner*, l. c.

[29] Kolloidales Silber zeigt gewisse Unebenheiten, wahrscheinlich zurückzuführen auf den Umstand, daß sich ein Teil desselben in H_2O_2 echt löst [*D. MacIntosh*, l. c. — *E. Wiegel*, l. c. — Siehe auch *A. Gelecki* und *G. Jerke*, Rozniki Chem. **7**, 1 (1927). — *J. Weiß*, Trans. Faraday Soc. **31**, 1547 (1935)].

[30] Nach *G. A. Brossa* [Z. physik. Chem. **66**, 162 (1909)] würde kolloidales Iridium insofern ein Sonderverhalten zeigen, als Alkali in Gegenwart von Iridium keinen Einfluß auf die Zersetzungsgeschwindigkeit haben soll; da aber in kolloidfreien Lösungen ein solcher Einfluß zweifellos vorhanden ist, müßte Iridium diesen geradezu aufheben; dies ist wohl in hohem Grade unwahrscheinlich, so daß diese Frage zur Zeit als ungelöst bezeichnet werden muß.

deren Bestand schon *Bredig*[31] und seinem Kreise aufgefallen ist, die aber nicht gedeutet werden konnten, liegen praktisch an derselben Stelle wie die Maxima der „unkatalysierten" Kurven, also sehr nahe bzw. völlig zusammenfallend mit den $(OH^-)_{max}$-Werten, wie sich letztere gemäß dem entwickelten Mechanismus der unkatalysierten H_2O_2-Zersetzung berechnen.

Aus diesem Parallelismus kann, scheint mir, kaum ein anderer Schluß gezogen werden als der folgende: *die Katalyse durch Metallkolloide vollzieht sich nach demselben Mechanismus wie die unkatalysierte Zersetzung*[32], also über die geschwindigkeitbestimmende Reaktion

$$\varkappa_{\text{Metallkolloid}};\quad \underline{HO_2^- + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + OH^- + OH}$$

gefolgt von: $$HO_2 + OH \rightarrow H_2O + O_2,$$

lediglich unter Vergrößerung des Zahlenwertes von $\varkappa_{unkatalysiert}$ *gegenüber* $\varkappa_{Metallkolloid}$, wie dies gegenüber $2\varkappa$ — verdoppelt hinsichtlich des H_2O_2-Verbrauches — $2\varkappa_{Pt}$ (Kol. 10 und 19), $2\varkappa_{Au}$ (Kol. 28) erkennen lassen. Mehr als größenordnungsmäßige „Konstanz" kann auch hinsichtlich dieser Koeffizienten nicht erwartet werden, schon allein in Hinblick auf die mangelnde Konstanz der Beschaffenheit des Kolloids selbst[33] und die nicht völlige Reproduzierbarkeit der zugrunde liegenden Daten. Wieder wird man dem Bereich überschüssigen Wasserstoffsuperoxyds das größere Gewicht beizulegen haben.

D. Diskussion des Katalyse-Mechanismus.

Trifft die obige Schlußfolgerung in der Tat zu, so liegt ein wohl recht überraschender Tatbestand vor: *Katalyse durch einen in den Mechanismus der unkatalysierten Reaktion nicht eingreifenden Katalysator*, der, um einen vor Dezennien, in der Frühzeit katalytischer Forschung geprägten Ausdruck zu gebrauchen, ohne Veränderung seiner selbst — scheinbar! —, lediglich „acte de présence" spielt. Da aber „nicht Stoffe, nur Reaktionen katalysieren"[34], seien letztere chemischer oder physikalischer Natur, so

---

[31] *G. Bredig* und *R. Müller v. Berneck*, l. c., S. 301: „Wir sehen aus unseren Zahlen das überraschende Resultat, daß in konz. reinem Alkali (1 n) das Wasserstoffsuperoxyd erstens ebenso stabil ist wie in neutraler Lösung, und daß in Gegenwart solcher größerer Alkalimengen die Wirkung des Platins sogar erheblich kleiner ist als in neutraler Lösung."

[32] Die aus diesem Mechanismus sich ergebende Kinetik (siehe S. 425) ist so kompliziert, daß *Bredig* und seine Mitarbeiter diese zu jener Zeit selbstverständlicher Weise nicht aufzufinden vermochten.

[33] Siehe etwa, abgesehen von den *Bredig*schen Arbeiten, auch *H. V. Tartar* und *N. K. Schaffer*, J. Amer. chem. Soc. **50**, 2604 (1928). — *A. de G. Rocasolano*, Bioquim. **1**, 112 (1920/21).

[34] *E. Abel*, Über Katalyse, Z. Elektrochem. **19**, 933 (1913).

erhebt sich die Frage nach der Rolle, die solch „Gegenwartsstoff", kolloides Metall, als Katalysator zu spielen vermag.

Die geschwindigkeitbestimmende Reaktion innerhalb des aufgezeigten Mechanismus ist eine *electron transfer-Reaktion*, die Übertragung des Elektrons von HO_2^- auf die OH-Komponente des H_2O_2:

$$HO_2^- \rightarrow HO_2 + e; \quad e + H_2O_2 \rightarrow OH^- + OH;$$

es will mir scheinen, daß die Rolle des katalysierenden Metallkolloids die ist, diese Übertragung zu erleichtern, bei Zusammenstößen der Reaktionskomponenten HO_2^- und H_2O_2 miteinander und mit dem dispers-kolloiden Metallteilchen den obigen electron transfer im Wege des „Durchganges des Elektrons durch das Metallkolloid" zu fördern und dadurch die Gesamtreaktion zu beschleunigen[35, 36, 37, 38].

[35] Ein solcher Mechanismus kann meines Erachtens nicht so aufgefaßt werden, als ob er sich unter Auf- und Abladung des Kolloids M in die Teilreaktionen

$$M + HO_2^- \rightarrow M^- + HO_2$$
$$M^- + H_2O_2 \rightarrow M + OH + OH^-$$

zersplittert, da sonst die augenfällige Identität der Kinetik mit und ohne M, entstammend der Identität des Mechanismus, nicht gewährleistet wäre. Formulierungen, wie sie *J. Weiß* (l. c.) für alkalische Katalyse unter offenbar durchaus zutreffender Annahme zwischenzeitlicher Auf- und Abladung des Metallkolloids aufgestellt hat, sind daher meines Erachtens erheblichen Einwänden unterworfen; der Parallelismus zwischen unkatalysierter und katalysierter H_2O_2-Zersetzung scheint diesem Forscher vollkommen entgangen zu sein; auch wird seinerseits die Sauerstoffentwicklung der Kettenreaktion

$$OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2$$
$$HO_2 + H_2O_2 \rightarrow H_2O + OH + O_2$$

zugeschrieben, die der fälschlich aufgefaßten H_2O_2-Katalyse in Gegenwart von Eisensalzen entnommen ist, und die sich zwischen Teilreaktionen einschieben soll, die sich zu einer Bruttorreaktion vereinen, die weder experimentell, noch theoretisch aufrechtzuerhalten ist.

[36] In der Literatur sind der obigen Auffassung nicht unähnliche Vermutungen zu finden: *M. Bodenstein*, Liebigs Ann. Chem. **440**, 177 (1924). — *L. Pisarzhewskii* und *V. Roiter*, l. c. — *L. Pisarzhewskii*, Acta physicochim. URSS **6**, 555, 575 (1937); Chem. Abstr. **32**, 4416 (1938). — *A. F. Kapustinskii* und *B. A. Shmeler*, Bull. Acad. sci. URSS, classe sci. chim. **1940**, 617; Chem. Abstr. **35**, 3152 (1941).

[37] Mehrfach untersuchte Katalysen von H_2O_2 an Metallflächen dürften, abgesehen von Diffusionsvorgängen, nach ähnlichem Mechanismus verlaufen; auch hier kommt es unter Umständen zur Ausbildung maximaler Reaktionsgeschwindigkeiten [siehe u. a. *G. Bredig* und *J. Teletow*, Z. Elektrochem. **12**, 581 (1906). — *A. Rius*, ebenda. **36**, 149 (1930). — *V. Roiter*, Ber. ukrain. wiss. Forsch.-Inst. physik. Chem. **4**, 49 (1934); Chem. Abstr. **29**, 2063 (1935). — *J. Weiß*, l. c. — *O. Erbacher*, Z. physik. Chem., Abt. A **180**, 141 (1937); **182**, 243 (1938)].

[38] Sollte ein dem hier entwickelten Reaktionsverlauf entsprechender

Innerhalb des Rahmens dieser Anschauung könnten, soweit ich sehe, auch die vielbeobachteten und vielbeschriebenen *Vergiftungserscheinungen*[39] auf dem Gebiete der in Rede stehenden Katalyse ihren Platz finden. Man bedenke, daß, auch wenn die Konzentration des vergiftenden Stoffes, z. B. des CN^--Ions, sehr viel kleiner ist als die des Metallkolloids, der Grad seiner — molekular — dispersen Verteilung den der kolloiddispersen im allgemeinen bei weitem übertrifft, so daß ein äußerst geringer, kaum nachweislicher Bruchteil der vorhandenen Giftmenge genügen kann, um fallweise durch Ladungsübertragung, etwa im Sinne $CN^- + M \rightarrow CN + M^-$, oder auch durch Ladungsaufnahme das Metallkolloid im Sinne seiner vorhin geschilderten Wirksamkeit zu blockieren. Auch die vielen Eigentümlichkeiten, die solche Vergiftungseffekte aufweisen, zeitweise Erholung, Abhängigkeit von den Herstellungs- und Mischungsverhältnissen, sowie auch Katalyse hemmende Wirkungen von Schutzkolloiden[40], scheinen mir in dieser Richtung ihre Erklärung finden zu können.

Trifft die hier dargelegte Auffassung zu, so wäre zu erwarten, daß Metallkolloide, sowie — in Hinblick auf die bekannten Ladungsverhältnisse von Kolloiden — wohl auch unter Umständen Nichtmetallkolloide, in weiterem Rahmen, als bisher bekannt ist, Reaktionen zu beschleunigen vermögen, deren geschwindigkeitbestimmende Teilvorgänge electron transfer-Umsetzungen sind. Daß gerade Wasserstoffsuperoxydlösungen solcher Wirksamkeit ein besonders geeignetes Feld bieten, ist in Hinblick auf den Umstand, daß hier an sich ein praktisch elektrolytfreies, also der Kolloid-Ausflockung kaum unterworfenes System vorliegt, gewiß leicht zu verstehen.

Zusammenfassung.

1. Der Mechanismus der Selbstzersetzung von Wasserstoffsuperoxyd, frei von allen der Molekülgattung H_2O_2 nicht zugehörigen Einwirkungen, wird entwickelt.

Mechanismus unter Mitbeteiligung des Metallkolloids auch für neutrale H_2O_2-Katalysen gelten, die sich im allgemeinen [siehe aber z. B. *I. Sano*, Bull. chem. Soc. Japan **13**, 118 (1938)] als strenge monomolar erwiesen haben, so wäre zu vermuten, daß hier in der Tat eine Reaktionen*folge* statthat mit

$$H_2O_2 + M \rightarrow M^+ + OH^- + OH$$

als geschwindigkeitbestimmende Stufe, „unendlich" schnell gefolgt von der zweiten Stufe

$$M^+ + HO_2^- \rightarrow M + HO_2.$$

[39] *G. Bredig* und Mitarbeiter: *R. Müller v. Berneck*, l. c. — *K. Ikeda*, Z. physik. Chem. **37**, 1 (1901). — *W. Reinders*, l. c. — *M. Fortner*, l. c. — Ferner *G. Bredig*, Z. physik. Chem. **38**, 122 (1901).

[40] *J. Groh*, Z. physik. Chem. **88**, 414 (1914). — *Th. Iredale*, J. chem. Soc. London **119**, 109 (1921); **121**, 1536 (1922).

2. Die diesem Mechanismus zugeordnete Kinetik wird dargelegt.

3. An Hand der Zersetzung alkalischer Wasserstoffsuperoxydlösungen wird der Geschwindigkeitskoeffizient der Selbstzersetzung von Wasserstoffsuperoxyd der Größenordnung nach bestimmt.

4. Die Kinetik weist den Bestand eines Geschwindigkeitsmaximums auf, dessen Lage ermittelt wird.

5. Alkalische Wasserstoffsuperoxydlösungen und alkalische, Metallkolloid enthaltende Wasserstoffsuperoxydlösungen zeigen in ihrem Zersetzungsverlaufe weitgehenden Parallelismus.

6. Die Lagen der Geschwindigkeitsmaxima der nichtkatalysierten und der durch Metallkolloid katalysierten Zersetzung fallen nahezu zusammen und ergeben befriedigende Übereinstimmung mit den theoretischen Werten.

7. Aus diesem Parallelismus wurde auf Identität des Mechanismus der Zersetzung alkalischer und alkalischer, Metallkolloid enthaltender Lösungen geschlossen.

8. Auf Grund dieser Identität, die dahin zu diskutieren ist, daß das katalysierende Metallkolloid den Mechanismus der unkatalysierten Reaktion nicht verändert, wird ein Mechanismus dargelegt, längs dessen diese eigenartige Katalyse zu katalysieren scheint.

9. Folgerungen aus der erörterten Anschauung werden entwickelt.

Über die Azid-Jod-Reaktion. III[1].

Von

E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

(Eingelangt am 2. Jan. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jan. 1952.)

In letzter Zeit ist eine erhebliche Reihe die Azid-Jod-Reaktion

$$2\,N_3^- + J_2 \rightarrow 3\,N_2 + 2\,J^-$$

betreffender Arbeiten erschienen, die deren Katalyse durch schwefelhaltige Verbindungen[2] zum Gegenstande haben. Es war zunächst die Thiosulfat-Katalyse[3] dieser Reaktion, die mich erwägen ließ, ob nicht die seinerzeit von *F. Raschig*[4] vermutete und von *G. Dodd* und *R. O. Griffith*[3] erneut angenommene Zwischenverbindung S_2O_3JNa bzw. deren Ion $S_2O_3J^-$, neueren Anschauungen gemäß, richtiger durch das Radikal $S_2O_3^-$ zu ersetzen wäre. Des weiteren gab mir der von *N. Bang-Hofman* entwickelte Mechanismus der Tetrathionat-Katalyse[5] Anlaß zur Kritik, wobei ich auf den offenbar nahen Zusammenhang zwischen der Thiosulfat- und Tetrathionat-Katalyse hinweisen zu sollen glaubte.

In einer jüngst erschienenen Arbeit von *P. Senise*[6] über „Reaktionen im System Azid-Jod-Thiocyanat" wird dem Mechanismus ein der

---

[1] I: „Über die sogenannte *Raschig*sche Jod-Thiosulfat-Verbindung". Mh. Chem. **81**, 346 (1950); II: ebenda **81**, 1045 (1950).

[2] Katalysatoren: a) *Thiosulfation* [*G. Dodd* und *R. O. Griffith*, Trans. Faraday Soc. **45**, 546 (1946)]; b) *Tetrathionation* [*N. Hofman-Bang*, Acta Chem. Scand. **3**, 872 (1949)]; c) *Schwefelkohlenstoff* [derselbe, ebenda **3**, 1418 (1949)]; d) *Pentathionation* [derselbe, ebenda **4**, 450 (1950)]; e) *Trithionation* [derselbe, ebenda **4**, 1005 (1950)]; f) *Monoseleno-* und *Monotelluropentathionation* [derselbe, ebenda **4**, 1890 (1950)]; g) *Thiocyanation* [*P. Senise*, J. Phys. and Coll. Chem. **55**, 1151 (1951)]. — Siehe auch *N. Hofman-Bang*, Acta Chem. Scand. **4**, 856 (1950); **5**, 333 (1951).

[3] Anm. 2, a.

[4] Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 3023 (1890); Chemiker-Ztg. **32**, 1203 (1908).

[5] Anm. 2, b.

[6] Anm. 2, g.

*Raschig*schen Jod-Thiosulfat-Verbindung analoger Zwischenstoff, SCNJ, entstammend der Reaktion

$$SCN^- + J_2 \rightarrow SCNJ + J^-,$$

zugrunde gelegt; im übrigen führt der daselbst entwickelte Mechanismus über derart willkürliche Zwischenverbindungen — $SCNJ(J_2)$, $SCNJ(N_3^-)$ —, daß es mir verlockend erscheint, an dessen Statt einen Mechanismus zu erwägen, dessen Einzelschritte — mutatis mutandis — jenen analog sind, die ich — ich glaube, nicht ohne Erfolg — der Thiosulfat-Katalyse zuzuordnen versucht habe.

Hiernach würde die katalytische Wirksamkeit des Thiocyanat-(Rhodan-) Ions SCN^- darin bestehen, daß dieses die Oxydation von Stickoxyd zu Stickstoffmonoxydkation NO^+ durch Jodkation J^+ auf dem Wege über das Rhodanradikal SCN beschleunigt, wobei Stickoxyd dem Zerfall des Azid-Hydrolyseproduktes HNO_2 entstammt.

Somit lägen zunächst folgende Reaktionenschritte vor:

Hydrolyse: $N_3H + 2\,H_2O \rightarrow N_2H_4 + HNO_2$ [7]

HNO_2-Zerfall: $2\,HNO_2 \rightarrow^{8} NO + NO_2 + H_2O$

Katalyse durch SCN^-:

$$J_2 \rightarrow^{8} J^+ + J^-$$
$$J^+ + SCN^- \rightarrow J + SCN$$
$$J + SCN^- \rightarrow J^- + SCN$$
$$2\,(SCN + NO \rightarrow SCN^- + NO^+)$$
$$J_2 + 2\,NO \rightarrow 2\,J^- + 2\,NO^+$$

Das weitere Zerfallsprodukt von HNO_2, NO_2, oxydiert einerseits Hydrazin zu Stickstoff, anderseits, nach Angabe des Autors, Rhodanion zu Sulfat, dessen Bildung der Stickstoffentwicklung parallel läuft, den Katalysator verbrauchend und dadurch die Stickstoffentwicklung hemmend:

Oxydationsreaktionen: einerseits: $N_2H_4 + NO_2 \rightarrow$ Stickstoff; anderseits: $SCN^- + NO_2 \rightarrow$ Sulfat.

In Richtung der N_2-Entwicklung läge somit nachstehende Reaktionenfolge vor:

[7] Die Bedingungen für die hier angezeigte Reaktionsrichtung sind meiner Publikation I zu entnehmen.

[8] Die Pfeile bedeuten Reaktionsrichtung ohne Rücksichtnahme auf fallweise Gleichgewichtslagen.

$$J_2 \rightarrow^{8} J^+ + J^-$$
$$2\,(2\,HNO_2 \rightarrow NO + NO_2 + H_2O)^{9}$$
$$2\,(N_3H + 2\,H_2O \rightarrow N_2H_4 + HNO_2)$$
$$J^+ + SCN^- \rightarrow J + SCN$$
$$J + SCN^- \rightarrow J^- + SCN$$
$$2\,(SCN + NO \rightarrow SCN^- + NO^+)$$
$$2\,(NO^+ + OH^- \rightarrow HNO_2)$$
$$2\,(NO_2 + N_2H_4 \rightarrow {}^3/_2\,N_2 + 2\,H_2O)^{10}$$
$$2\,(H_2O \rightarrow H^+ + OH^-)$$
$$\overline{2\,N_3H + J_2 \rightarrow 2\,HJ + 3\,N_2}.$$

Nach *Senise* entsteht bei Oxydation von Rhodanion neben Sulfation Cyanion; diesfalls würde der eben entwickelten Reaktionenfolge die nachstehende parallel laufen:

$$3\,(J_2 \rightarrow^{8} J^+ + J^-)$$
$$6\,(2\,HNO_2 \rightarrow NO + NO_2 + H_2O)$$
$$SCNH + 6\,NO_2 + 4\,H_2O \rightarrow H_2SO_4 + CNH + 6\,HNO_2{}^{10}$$
$$3\,(J^+ + SCN^- \rightarrow J + SCN)$$
$$3\,(J + SCN^- \rightarrow J^- + SCN)$$
$$6\,(SCN + NO \rightarrow SCN^- + NO^+)$$
$$6\,(NO^+ + OH^- \rightarrow HNO_2)$$
$$6\,(H_2O \rightarrow H^+ + OH^-)$$
$$\overline{3\,J_2 + SCNH + 4\,H_2O \rightarrow 6\,HJ + H_2SO_4 + CNH}{}^{10}$$

Prüfung des hier angegebenen Mechanismus in quantitativer Richtung ist an Hand der Ausführungen *Senises* nicht möglich, da letztere hierzu bei weitem nicht ausreichen; wohl aber glaube ich, sagen zu können, daß ich in den Darlegungen des Autors keinerlei Widerspruch gegen diesen Mechanismus wahrnehmen konnte.

Zusammenfassung.

Für die Thiocyanat-Katalyse der Azid-Jod-Reaktion wird ein Mechanismus entwickelt.

[9] Bei dieser Gelegenheit sei ein Druckfehler in I verbessert: S. 351, Anm. 16, soll es $\sigma = 2$ statt $\sigma = 1$ heißen.

[10] In Bruttoform angeschrieben.

Über eine einfache Arecolinsynthese.

Von

A. Dobrowsky (Technische Hochschule, Wien).

(Eingelangt am 14. Jan. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jan. 1952.)

Schon vor 60 Jahren isolierte *Jahns*[1] aus den Früchten der indischen Betelnußpalme mehrere Alkaloide, von denen Arecolin mengenmäßig und in seiner pharmakologischen Bedeutung an erster Stelle steht.

Die erste Synthese des Arecolins gelang, vom Acrolein ausgehend, *Wohl* und *Johnson*[2], später reduzierte *Jahns*[3] das Nicotinsäure-methylester-chlormethylat zu Arecolin und in ähnlicher Weise *H. Meyer*[4] das Trigonellin.

Vor kurzem hat *Ugriumov*[5] in ziemlich komplizierter Weise über den 3,6,7,8-Tetramethyl-9-oxo-bispidin-1,5-dicarbonsäure-dimethylester den N-Methyl-hexahydro-4-oxo-nicotinsäure-methylester hergestellt und nach katalytischer Hydrierung zur Oxyverbindung gemäß einem *Merck*schen Patent[6] in Arecaidin übergeführt. In einer weiteren Arbeit hat *Ugriumov*[7] auch die Herstellung eines Homologen des Arecolins, des α,α'-Dimethyl-arecolins, veröffentlicht.

Im nachfolgenden wird eine einfache Arecolinsynthese beschrieben, die von dem jetzt durch die Kunststoffindustrie leicht zugänglichen Acrylsäure-ester ausgeht. Daneben werden einige Vereinfachungen von an sich bekannten Reaktionen mitgeteilt.

---

[1] *E. Jahns*, Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 3404 (1888); **23**, 2972 (1890); **24**, 2615 (1891); Arch. Pharmaz. **229**, 669 (1891).

[2] *A. Wohl* und *A. Johnson*, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 4712 (1907).

[3] *E. Jahns*, Arch. Pharmaz. **229**, 691 (1891).

[4] *H. Meyer*, Mh. Chem. **21**, 927 (1900).

[5] *P. S. Ugriumov*, Chem. Zbl. **1941 I**, 1546; Acad. Sci. URSS. **29** (N. S. 8), 48—52.

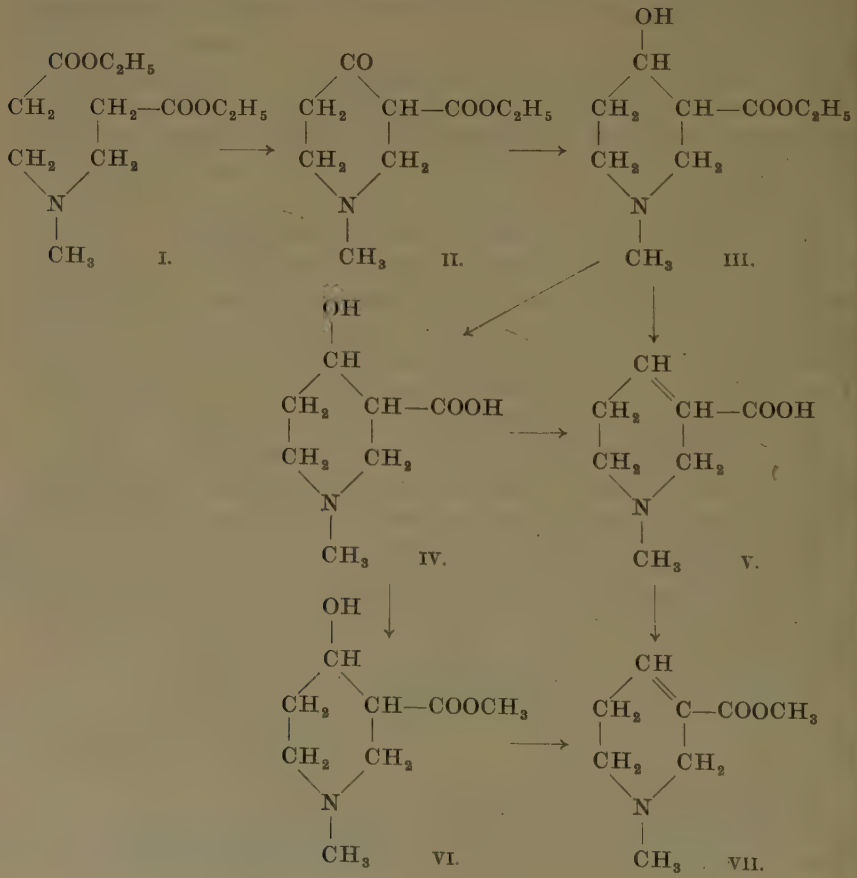
[6] *E. Merck* und *H. Maeder*, D. R. P. 485139 (1929); Chem. Zbl. **1930 I**, 589.

[7] *P. S. Ugriumov*, Chem. Zbl. **1942 II**, 2023; J. allg. Chem. (russ.). Die beiden Originalarbeiten *Ugriumovs* konnten nicht eingesehen werden.

Acrylsäure-äthylester und Methylamin werden in absolut alkoholischer Lösung im Autoklav zum N-Methyl-amino-dipropionsäure-diäthylester (I) kondensiert.

Dieser wird mit Natriumamid in kochendem Xylol in guter Ausbeute zum N-Methyl-4-piperidon-carbonsäure-äthylester (II) ringgeschlossen. Die Reduktion zum N-Methyl-4-oxypiperidin-3-carbonsäure-äthylester (III) erfolgt elektrolytisch an einer Bleikathode in schwefelsaurer Lösung. Auch hier wird das Oxypiperidin nicht isoliert, sondern man fällt die Elektrolyselösung heiß mit Bariumchlorid, dampft das Filtrat ein und verseift das Chlorhydrat von III durch längeres Kochen mit Salzsäure.

Hierbei bildet sich durch Wasserabspaltung Arecaidin-chlorhydrat (V) und daneben auch das leichter lösliche und niedriger schmelzende Chlorhydrat der N-Methyl-4-oxypiperidin-3-carbonsäure (IV). Zweckmäßig wird man diese einem neuen Verseifungsansatz beifügen, wobei die Hauptmenge in Arecaidin übergeht (IV → V). Man kann aber auch



aus IV den N-Methyl-4-oxypiperidin-3-carbonsäure-methylester (VI) herstellen, der mit Phosphoroxychlorid glatt Arecolin (VII) gibt.

Die beschriebene Reaktionsfolge kann ebensogut vom Acrylsäuremethylester ausgehend durchlaufen werden. In diesem Falle hat man sogar den Vorteil, den N-Methyl-4-oxypiperidin-3-carbonsäure-methylester sogleich mit Phosphoroxychlorid in Arecolin umwandeln zu können.

Endlich wurden noch der Arecaidin-äthylester bzw. der Arecaidin-n-butylester hergestellt, deren brauchbare pharmakologische Eigenschaften jedoch nicht über die des Arecolins hinausgehen.

Experimenteller Teil.

N-Methylamin-dipropionsäure-diäthylester (I).

In einem Rührautoklaven von 2 l Inhalt werden 500 g Acrylsäure-äthylester mit 650 ccm einer 4 n absol. alkohol. Methylaminlösung vermischt. Der Autoklav wird verschlossen und das Rührwerk angestellt. Der Inhalt erwärmt sich von selbst bald auf 50 bis 60°. Sobald die Temp. etwas sinkt, wird zur Vervollständigung der Reaktion auf 100° erhitzt und bei ständigem Rühren diese Temp. 1 Std. lang beibehalten.

Nach dem Erkalten wird die Reaktionsmasse im Vak. eingeengt. Die bei der darauffolgenden Fraktionierung zwischen 110 bis 145°/20 mm übergehenden Anteile werden am besten dem nächsten Ansatz zugefügt; bei $Sdp._{20}$ 148 bis 150° geht der reine Iminoester als farbloses Öl über. Ausbeute 520 g oder 90% d. Th.

N-Methyl-4-piperidon-3-carbonsäure-äthylester (II).

Eine Emaillekanne von 2 l Inhalt ist mit einem Hartholzdeckel und Gummidichtung versehen, ein Rückflußkühler und ein Aluminiumpropellerrührer durchsetzen den Deckel.

Es werden 80 g unter Xylol fein gepulvertes Natriumamid mit 400 g Xylol eingetragen und schnell 400 g I zugesetzt.

Das Rührwerk wird angestellt und in etwa 10 Min setzt die Reaktion unter starker Ammoniakentwicklung ein. Dann wird 2 Stdn. weitergerührt.

Das erkaltete Reaktionsprodukt wird mit 2 kg Eis zersetzt und mit 25% Salzsäure deutlich kongosauer gemacht, worauf zur Entfernung nichtbasischer Anteile 2mal mit je 300 ccm Benzol ausgeschüttelt wird.

Die wäßr. Lösung wird nun mit Kaliumkarbonat stark alkalisch gemacht und 4mal mit je 500 ccm Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten Benzolmengen der alkalischen Ausschüttelung werden mit Pottasche und Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Die Isolierung des Piperidons unterbleibt. Die Ausbeute beträgt 320 g oder 86% d. Th., feststellbar durch Fällung des Chlorhydrats mit ätherischer Salzsäure. Das Platinsalz schmilzt bei 172°.

N-Methyl-4-oxypiperidin-3-carbonsäure-äthylester (III).

Man schüttelt die Benzollösung mit soviel Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,093 aus, bis sie eben kongosaure Reaktion zeigt. 100 ccm Säure holen 55 g Piperidonderivat heraus. Zur Einführung der Oxygruppe werden die etwa 600 ccm der schwefelsauren Lösung an einer präparierten Bleikathode von 2 qdm mit 2,5 Amp./qdm bei 40 bis 55° 16 Stdn. lang redu-

ziert, dies entspricht etwa 150% der theoret. Strommenge. Im Diaphragma nimmt man 12% Schwefelsäure als Anodenlösung.

Nach der Elektrolyse wird die reduzierte Lösung siedend heiß mit der eben notwendigen Bariumchloridlösung gefällt. Das Bariumsulfat wird abgesaugt, mit heißem Wasser aufgeschlämmt, filtriert und gut nachgewaschen. Das Filtrat wird im Vak. eingedampft. Die Base III (Pikrat Schmp. 167°) wird nicht isoliert, sondern das Hydrochlorid gleich auf Arecaidin weiter verarbeitet.

Hierzu wird der Rückstand mit der 10fachen Menge 25% Salzsäure am Baboblech 5 Tage lang in schwachem Sieden gehalten. Die klare Lösung wird dann im Vak. eingedampft, worauf beim Abkühlen in Eis Arecaidinhydrochlorid ausfällt, das abgesaugt und mit absol. Alkohol nachgewaschen wird. Man erhält zunächst etwa 115 g vom Schmp. 252 bis 256°. Das Pikrat des Arecaidins schmilzt bei 189°, das Platinsalz bei 216° u. Zers., das Goldsalz bei 199 bis 200°, das reine Chlorhydrat bei 259° u. Aufschäumen.

Die Mutterlauge wird eingedampft, der Rückstand gibt bei weiterer Verkochung noch etwa 40 g reines Arecaidin-chlorhydrat. Oftmals wird daneben das Auftreten eines leichter löslichen und niedriger schmelzenden Chlorhydrats vom Schmp. 196° beobachtet, das sich als

N-Methyl-4-oxypiperidin-3-carbonsäure-chlorhydrat (IV)

erwies.

$C_7H_{14}O_3NCl$ (195,5). Ber. C 43,00, H 7,10, N 7,10, Cl 18,30.
Gef. C 43,12, 42,93, H 7,21, 7,25, N 6,64, Cl 18,32.

Äthoxylbestimmung negativ.

Zur Umwandlung in Arecaidin-chlorhydrat kann man IV entweder der salzsauren Verkochung des nächsten Ansatzes beifügen, wobei eine Gesamtausbeute von 172 g oder 58% d. Th. resultiert. Ein anderer Weg ist der, daß man nach Ansammlung größerer Mengen IV durch Veresterung mit methanol. Salzsäure zunächst in den Methylester VI überführt, der sich mit Phosphoroxychlorid leicht in Arecolin (VII) umwandeln läßt.

N-Methyl-4-oxypiperidin-3-carbonsäure-methylester (VI).

Die Base bildet weiße, schöne Kristalle vom Schmp. 87°, im Vak. geht sie bei $Sdp._{24}$ 134 bis 138° über.

$C_8H_{15}O_3N$ (173). Ber. C 55,46, H 8,78, N 8,10, OCH_3 17,90,
Gef. C 55,46, 55,48, H 8,92, 8,92, N 8,11, OCH_3 17,29, 17,52.

An Derivaten wurden hergestellt: Chlorhydrat Schmp. 197°, Pikrat Schmp. 201°, Pt-Salz Schmp. 209°, Au-Salz Schmp. 182°.

Arecolin-hydrobromid aus VI.

30,0 g Base VI vom Schmp. 87° werden in 140 ccm warmem Xylol gelöst und mit einer warmen Lösung von 100 ccm Xylol und 30 ccm Phosphoroxychlorid versetzt. Diese Mischung wird im Ölbad von 130° unter Rückflußkühlung 4 Stdn. lang erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Xylol abgegossen und das am Boden haftende Öl mit wenig Wasser aufgenommen. Die dicke wäßr. Lösung wird mit Äther überschichtet und durch Zugabe von Pottasche bis zur breiförmigen Konsistenz gesättigt. Nach 6maligem Ausschütteln mit Äther werden die vereinigten Äthermengen mit Pottasche getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird mit dem halben Volumen

Feinsprit versetzt und unter Kühlung mit einer Mischung aus 1 Volum Bromwasserstoffsäure 1,49 und $2^1/_2$ Volumina Feinsprit lackmussauer gemacht. Es kristallisieren 33 g Arecolin-bromhydrat aus, Schmp. 172 bis 173°. Durch Fällung der Mutterlauge mit Äther können noch 3 g gewonnen werden.

Das durch Einengen der Mutterlauge noch weiter erhältliche Bromhydrat läßt sich nicht durch Umlösen auf den richtigen Schmp. bringen. Es ist am zweckmäßigsten, die Mutterlaugen auf Base zu verarbeiten und diese durch Umlösen aus einem Äther-Alkoholgemisch zu reinigen. Unter Berücksichtigung der so wiedergewonnenen 3 g Base VI beträgt die Ausbeute an Arecolin-bromhydrat 98% d. Th.

Kondensationsversuche mit Phosphorpentoxyd an Stelle von Phosphoroxychlorid verliefen unbefriedigend.

Arecolin-bromhydrat aus Arecaidin-chlorhydrat.

100 g Arecaidin-chlorhydrat vom Schmp. 254 bis 256° werden in einem Rundkolben mit 1 kg methanol. 8%iger Salzsäure übergossen und unter Rückflußkühlung 24 Stdn. am elektrischen Wasserbad im schwachen Sieden erhalten. Die Lösung wird im Vak. eingedampft, der Rückstand in 100 ccm Wasser aufgenommen. Sodann fügt man so viel Pottasche hinzu, daß ein noch leicht beweglicher Brei entsteht. Nun wird 7mal mit je 2 l Äther gründlich ausgeschüttelt. Da das Arecolin mit Wasser mischbar ist, geht es nur schwer in den Äther hinein. Die vereinigten Äthermengen werden mit Pottasche getrocknet und eingedampft. Man erhält so 78 g Arecolinbase als helles Öl, entsprechend 89% d. Th.

Die Base wird in 40 ccm Feinsprit aufgenommen und unter Eiskühlung mit der obenerwähnten alkohol. Bromwasserstoffsäure lackmussauer gemacht. Man dampft im Vak. ein und löst den Rückstand unter Zugabe von 150 ccm Alkohol und Aktivkohle um. Man erhält als 1. Kristallisation 102 g reines Arecolin-bromhydrat vom Schmp. 172°, aus den Mutterlaugen noch 3 g vom Schmp. 170 bis 171° oder zirka 80% d. Th. Im übrigen arbeitet man die Mutterlaugen wie im vorigen Abschnitt geschildert auf.

Ebensogut kann man zur Arecolinsynthese auch vom Acrylsäure-*methyl*-ester ausgehen. Aus ihm läßt sich in analoger Weise der *N-Methylaminodipropionsäure-dimethylester* (wie II) vom $Sdp._{20}$ 136 bis 138° herstellen, der sich zum *N-Methyl-4-piperidon-3-carbonsäure-methylester* (wie III) kondensieren läßt.

Base Schmp. 186°, Chlorhydrat Schmp. 171° (Zers.), Pikrat Schmp. 158°, Pikrolonat Schmp. 200° (Zers.), Platinsalz Schmp. 203° (Zers.), Goldsalz Schmp. 147°.

Nach der Elektroreduktion zum schon beschriebenen Oxypiperidin VI kann man in der oben geschilderten Weise (VI → VII) durch Phosphoroxychlorid direkt zum Arecolin gelangen, muß also nicht den Umweg über das Arecaidin nach D. R. P. 485139[6] einschlagen.

Durch Veresterung des Arecaidins wurden noch hergestellt:

Arecaidin-äthylester, Öl, $Sdp._{22}$ 118 bis 123°, Hydrobromid Schmp. 105°, Pikrat Schmp. 136°.

Arecaidin-n-butylester, Hydrobromid Schmp. 131°.

Über den Druck in der Explosions- und Diffusionsflamme.

Von

H. Stampfer.

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Wien.

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 16. Jan. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jan. 1952.)

Zwischen der VbG. (Verbrennungsgeschwindigkeit) c, der StrG. (Strömungsgeschwindigkeit) u und dem halben Öffnungswinkel α des Kegels einer Bunsenflamme besteht für den Fall, daß er ein geometrisch vollkommener Kegel ist (wie er z. B. infolge der Konstanz von u und c auf dem größten Teil des Kegelmantels über einer kreisrunden Düse beobachtet wird[1]) (Abb. 1), die Beziehung

$$c = u \sin \alpha. \tag{I}$$

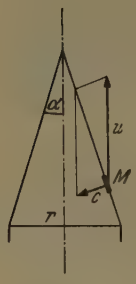


Abb. 1.

Sie folgt entweder aus der Definition der VbG. als Quotient aus Gaskonsum V und Brennfläche F gemäß

$$c = \frac{V}{F} = \frac{r^2 \pi \cdot u}{\pi \cdot r \cdot s} = \frac{r^2 \cdot \pi \cdot u}{r \cdot \pi \cdot r} \cdot \sin \alpha = u \cdot \sin \alpha$$

oder auch aus dem Geschwindigkeitsparallelogramm auf Grund folgender Überlegung:

Ein Flammenteilchen bei M bewegt sich auf dem einmal gebildeten Kegel mit der StrG. nach oben und infolge der Reaktion zugleich mit der VbG. nach innen. So läuft es längs der Diagonale des über u und c errichteten Parallelogramms mit der Geschwindigkeit $v = u \cdot \cos \alpha$ gegen die Kegelspitze S. Es besteht also die oben gegebene Beziehung. Auch die Stabilität der Bunsenflamme am Brenner wurde schon sehr bald aus der Annahme erklärt[2], daß Brenngas durch Diffusion aus dem Strahl in die umgebende Atmosphäre tritt und dadurch im Windschatten des Brennerrohres einige Zehntelmillimeter über ihm einen ringförmigen Zünd-

[1] *H. Mache* und *A. Hebra*, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa **150**, 157 (1941).

[2] *H. Mache*, Z. angew. Chem. **26**, 167 (1913).

saum beliefert, von dem aus der Brennkegel emporsteigt. Da die Breite dieses Zündsaumes vom Durchmesser des Brenners wesentlich unabhängig ist, fällt er besonders bei engen Brennerröhren auf. Seine auch bei Leuchtgasüberschuß hellblaue Färbung beweist, daß in ihm ein gasarmes Gemisch verbrennt. Im übrigen erscheint er als Fortsetzung des Kegelrandes. Es ist aber bekannt, daß auch Diffusionsflammen dünne Reaktionszonen bilden, deren Aussehen dem von Explosionsflammen ganz ähnlich ist[3].

Der stabile Zündring erscheint also besonders bei wasserstoffhaltigen Gemischen durch Diffusion von Brenngas in die im Windschatten des Brennerrandes befindliche Luft alimentiert. Außerdem tritt nach *Mache*[4] noch eine zweite Kraft hinzu, und zwar der Rückdruck der beschleunigten Flammengase. Er bewirkt eine Stauung im Kegel und damit eine mechanische Zufuhr von noch unverbranntem Gemisch in den engen Spalt, der stets zwischen Zündring und Brennerende offen bleibt und der seine Entstehung der kühlenden bzw. sonst die Reaktion hemmenden Wirkung des Brennerrandes verdankt.

Dieser Rückdruck des Flammengases ist gleich dem Druckabfall in der Brennfläche zu setzen[5], nämlich

$$p' - p'' = \Delta p = \varrho' c^2 \left(\frac{\varrho'}{\varrho''} - 1 \right), \qquad \text{(II)}$$

wobei unter p' bzw. p'' der Druck im Brennkegel bzw. im Flammengas, unter ϱ' bzw. ϱ'' die entsprechenden Dichten und unter c die VbG. verstanden wird.

Der folgend beschriebene Versuch läßt den Einfluß der Flammengase auf die Erhaltung der Flamme am Brenner auf besonders einfache Weise erkennen:

Über dem Brenner einer Bunsenflamme justiert man mit gleicher Achse eine Düse (Abb. 2), die sich in vertikaler Richtung verschieben läßt. Zunächst bringt man die Düse in eine so hohe Stellung, daß sie die Flamme nicht stört und erzeugt auf dem Brennerrohr eine so gas-

[3] Neuerdings entwickeln *v. Elbe* und *Mentser* aus Messungen des Strömungsverlaufes im Inneren der Bunsenflamme die Ansicht, daß knapp am Rande des Kegels ringsherum ein Kreis vorhanden ist, auf dem die Komponenten der StrG. und VbG. senkrecht zur Brennfläche genommen einander gleich sind (ähnlich wie das schon *L. Ubbelohde* behauptet hat) *und daß dieser Kreis sich stabil erhält.* Wird er von der Strömung gehoben, so überwiegt die VbG., wird er gesenkt, so überwiegt die StrG. Er kehrt daher in beiden Fällen an seinen Platz zurück. Natürlich würde dieser Kreis ebenso wie unser Zündring wirken, d. h. er würde — weil am tiefsten Punkt gelegen — wie eine jede stabile Zündstelle alle höher gelegenen Teile der Brennfläche erhalten können. (Vgl. *B. Lewis* u. *G. v. Elbe*: Combustion, Flames and Explosions of Gases, New York, Acad. Press, 1951, S. 242.)

[4] *H. Mache*, „Radex-Rundschau" der Radentheiner Magnesit A. G., S. 199. 1949.

[5] *F. A. Smith*, Chem. Review 21, 389 (1937).

arme Bunsenflamme, daß sie gerade noch am Rohrrand verbleibt. Bewegt man die Düse nun (wie gezeichnet) so weit nach unten, daß die Flamme in ihr brennt, so hebt sich die Flamme bei weiterem Drosseln der Gaszufuhr nicht ab, obwohl dies ohne Düse bei gleichem niedrigen MV. (Mischungsverhältnis) längst geschehen wäre. Anderseits braucht man die Düse nur nach aufwärts zu schieben, um bei bestimmter Stellung das Abheben der Flamme zu beobachten. Ist das eingetreten, so läßt sich die Flamme auch bei tiefster Stellung der Düse nicht wieder zünden.

Dieses Verhalten erklärt sich zwanglos daraus, daß die Flammengase zusätzliche Beschleunigungsarbeit leisten müssen, wenn sie durch die Düse gezwungen werden, mit größerer StrG. abzuströmen als bei der offen brennenden Flamme. Dadurch wird die Stauung und der Druck innerhalb des Bunsenkegels, die diese zusätzliche Beschleunigung der Flammengase bedingten, weiter erhöht und die Zufuhr unverbrannten Gemisches durch den Spalt in den Zündring weiter gesteigert. Es kann sich daher eine Flamme am Brenner erhalten, die sich sonst bei dem gegebenen niedrigen MV. abheben würde.

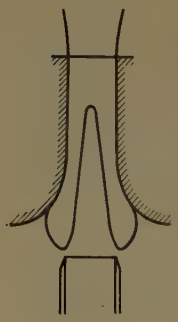


Abb. 2.

Man könnte vielleicht meinen, daß das bessere Haften der Flamme durch eine Erhitzung des Brennerrohres durch Strahlung von der Düse her bedingt ist, da durch Vorwärmen des brennbaren Gemisches die VbG. erhöht wird. Es hat aber *F. A. Smith*[5] gezeigt, daß bei Anheizen des Brenners die StrG. infolge der Volumausdehnung rascher zunimmt, als die VbG. durch die Temperatursteigerung wächst, so daß eine stabile Bunsenflamme mit steigender Temperatur in der Regel vom Brenner abgeblasen wird.

Was die Größe dieses Rückdruckes anlangt, der im unverbrannten Gemisch durch die Beschleunigung der Flammengase entsteht, so hat darüber *Mache*[6] die ersten Messungen ausgeführt. Für Stadtgas-Luftgemische betrug er wenige Mikrobar (μb). Das angewandte Verfahren beruht auf der Annahme, daß p' den Druck darstellt, der auch im Ende des Brennerrohres herrscht, da der Druckgradient in der Achse sehr klein ist; weiters, daß p'' wesentlich mit dem Druck der umgebenden Atmosphäre übereinstimmt, so daß Δp einfach die Druckvermehrung bedeutet, die zwischen dem Gasgemisch im Brennerrohr und der äußeren Atmosphäre eintritt, wenn die Flamme gezündet wird. Man braucht also nur unter der Mündung des Brennerrohres ein Röhrchen senkrecht einzulöten und dieses mit einem entsprechend empfindlichen Manometer zu verbinden, um Δp aus der Druckvermehrung zu erhalten, die beim Zünden des Gemisches eintritt.

[6] *H. Mache*, Die Physik der Verbrennungserscheinungen, S. 44. Leipzig: Veit u. Co. 1918.

Neuerdings haben *v. Elbe* und *Mentser*[7] nach dem gleichen Verfahren für Azetylen-Sauerstoffgemische Werte erhalten, die wegen der großen VbG. und des hohen Dichtenverhältnisses ϱ'/ϱ'' über 5 cm WS. (Wassersäule) lagen, also bequem zu messen waren. Es wurden von ihnen mittels der gemessenen Werte von Δp und der thermodynamisch berechneten Dichtenverhältnisse ϱ'/ϱ'' aus der Gl. (II) Werte der VbG. (c) berechnet und mit denjenigen verglichen, die nach *Gouy-Michelson* als Quotient aus Gaskonsum und Brennfläche erhalten wurden. Man kann in der Übereinstimmung beider Wertereihen eine Bestätigung des Verfahrens erblicken.

In den im folgenden mitgeteilten Versuchen wurden schwach explosible Gemenge von Stadtgas und Luft bei geringer StrG. verwendet. Das Brennerrohr von 120 cm Länge hatte 0,976 cm Durchmesser. Da die Druckeffekte niedrig blieben, war es nötig, zu ihrer Messung besondere Sorgfalt aufzuwenden. Sie geschah an einem mit Toluol gefüllten, auf größte Empfindlichkeit gestellten Horizontalmanometer, das durch Anschluß an ein in mm WS. anzeigendes Manometer (Minimeter der Askania-Werke mit Spitzeneinstellung) auf $^1/_{100}$ mm WS. genau geeicht werden konnte. Das Ablesen der Verschiebung des Meniskus beim Zünden der Flamme erfolgte auf der Okularskala eines zur Kapillare parallel verschiebbaren Mikroskops. Besonders mußte aber die Variometereigenschaft des Horizontalmanometers durch zwei Ausgleichsgefäße von je 2 l Inhalt vor beiden Druckeingängen ausgeschaltet werden. Auf diese Weise gelang es, besonders zu Zeiten geringen Straßenverkehrs, das Manometer zu sehr ruhigem Arbeiten zu bringen, so daß Druckänderungen von $^1/_{10}$ Mikrobar noch gut abgelesen werden konnten.

Für die Versuche wurde Wiener Stadtgas mit Luft gemischt verwendet, wobei aber die häufige Änderung der Zusammensetzung des Stadtgases zu beachten war. Für die wesentlichen Versuchsreihen, die jeweils an ein und demselben Tage durchgeführt wurden, hat die bei Herrn Prof. Dr. *H. Hiller* in dankenswerter Weise durchgeführte Analyse des verwendeten Gases folgende Zusammensetzung in Volumprozenten ergeben:

	CO_2	C_nH_m	O_2	CO	H_2	CH_4	N_2
%	3,1	1,5	0,9	11,4	27,2	26,2	29,7

was einem stöchiometrischen Verhältnis von etwa 20,8% entspricht. Luft wie Gas wurden hierbei größeren Kubizierapparaten entnommen, in deren Auslauf ein Rotameter bzw. eine Gasuhr (mit Wasser als Sperrflüssigkeit) eingeschaltet waren, so daß sich gewünschte Werte von StrG. oder MV. unschwer einstellen ließen.

Zunächst wurde noch die VbG. des verwendeten Gases in ihrer Abhängigkeit von MV. nach der Düsenmethode[1] ausgemessen und folgende Werte erhalten:

VbG. des Wiener Stadtgases am 10. April 1949:

MV. %	17,8	18,9	19,8	20,8	21,9	22,9	23,9	24,9	25,9	27,0	28,0	29,1
c cm/s	33,8	39,1	42,8	45,5	47,6	47,7	47,3	44,0	38,2	28,7	22,4	17,6

Das Maximum lag bei 22,9%, also über dem stöchiometrischen Verhältnis.

[7] *G. v. Elbe* und *M. Mentser*, J. chem. Physics **13**, 89 (1945).

Nach Gl. (II) sollte der Rückdruck Δp von der VbG. (c) und dem Quotienten ϱ'/ϱ'' abhängen, also wesentlich nur vom MV. n und nicht von der StrG. u. Es wurden darum für mehrere bestimmte MV. eine Reihe von Werten des Δp bei verschiedener StrG. gemessen, wie dies für $n = 24{,}3\%$ in Abb. 3 dargestellt ist (allerdings hier für ein Gas

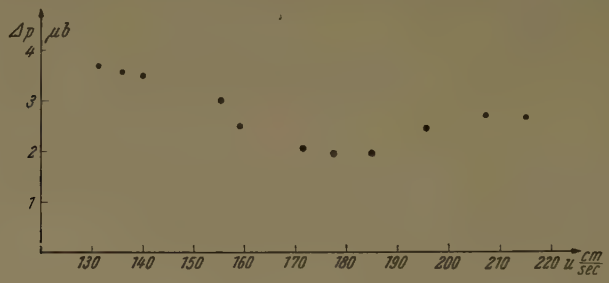


Abb. 3.

etwas anderer Zusammensetzung). Das Ergebnis entspricht nicht ganz der Erwartung. Wohl zeigen die Meßwerte keine eindeutig steigende oder fallende Tendenz mit der StrG., doch weisen sie auch bei allen anderen MV. für mittlere StrG. ein Minimum auf. Dieses Minimum rückt bei gasarmen Flammen mit sinkendem, bei gasreichen dagegen

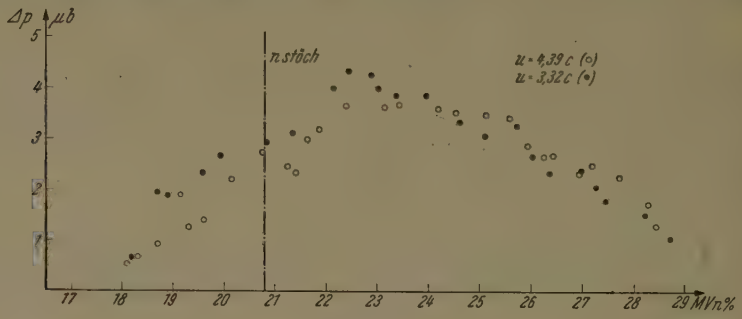


Abb. 4.

mit steigendem MV., also allgemein mit kleiner werdender VbG. nach links, das heißt in das Gebiet kleinerer StrG.

Es war dieses Verhalten, das den Gedanken nahebrachte, die fundamentale Abhängigkeit des Rückdruckes von dem MV. nicht an beliebigen Flammen, sondern an solchen gleicher Kegelhöhe zu studieren und damit zu erreichen, daß bei gleicher Form der Brennflächen auch die Strömungsverhältnisse und damit etwa verbundene andere sekundäre Einflüsse die Meßergebnisse in ähnlicher Weise beeinflussen. Abb. 4 gibt den Zusammenhang zwischen Δp und n für zwei Meßreihen (○ und ●).

In der einen wurde $u = 4{,}39\ c$, in der anderen $u = 3{,}32\ c$ gewählt. Vollkommene Kegelform vorausgesetzt, entspricht das nach Gl. (I) den Werten von $\alpha = 13° 10'$ bzw. $17° 30'$ und bei dem Rohrdurchmesser 0,976 cm einer Kegelhöhe von 2,09 bzw. 1,55 cm. Man sieht, daß der Höchstwert des Druckes in der hier untersuchten Explosionsflamme bei einem MV. von 22 bis 23% liegt, also in der Nähe des Gemisches maximaler VbG. und nicht beim stöchiometrischen MV. Auch Azetylen-Sauerstoffgemische zeigen nach den oben erwähnten Messungen von *Elbe* und *Mentser*[7] ein ähnliches Verhalten.

Nicht nur in den Flammen vorgemischter Gase, sondern auch in den Diffusionsflammen, wie sie jedes ausströmende Brenngas bei Zündung

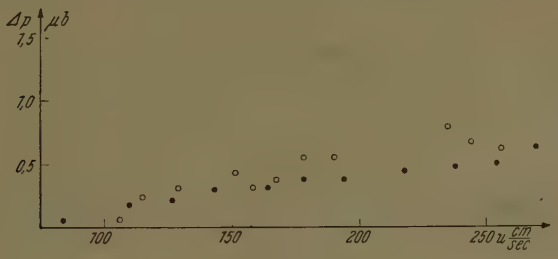


Abb. 5.

in Luft bildet, muß die Reaktionszone, falls sie auf der Brennermündung sitzt, von dort aus von einem Zündring aufsteigen. Dieser Zündring bildet sich auch hier hauptsächlich durch Diffusion im Windschatten des Brennerrohres als ein hellblau leuchtender Saum und hebt sich bei wasserstoffhaltigem Brenngas nur bei hoher StrG. ab. Es kann dann erst weit über dem Rohr zu einer turbulenten Verbrennung kommen. Aber auch hier wird außer der Diffusion noch ein im ausströmenden Strahl entwickelter Staudruck zur Alimentierung des Zündsaumes beitragen, wenn auch in weit geringerem Maß.

Daß ein solcher Staudruck vorhanden ist, läßt sich ebenfalls durch einen einfachen Versuch demonstrieren, den *Mache*[5] schon mitgeteilt hat. Ein Rohr mit senkrecht angelötetem Röhrchen wird von Brenngas durchströmt und zunächst nur das aus dem Röhrchen austretende Gas gezündet, worauf man das Flämmchen durch Drosselung der Strömung fast zum Erlöschen bringt. Zündet man aber jetzt auch auf dem weiten Rohr, so wird das Flämmchen wieder größer. Die Beschleunigung, die die Verbrennungsprodukte in der Reaktionszone bei ihrer thermischen Expansion erfahren, muß auch hier aus einer Drucksteigerung im noch unverbrannten Gas bestritten werden. Diese Drucksteigerung kann natürlich nach dem gleichen Verfahren gemessen werden, wie bei der Explosionsflamme; nur erreichte sie bei Verwendung des gleichen Brenner-

rohres und von Stadtgas erst bei einer StrG. über 1 m/s und Flammenlängen über 30 cm Beträge, welche eine hinreichende Anzeige am Horizontalmanometer ergaben. Abb. 5 zeigt zwei Meßreihen (○ und ●) ausgewertet, die an zwei verschiedenen Tagen aufgenommen wurden. Man sieht, daß die Effekte sehr klein sind, wenn sie auch mit der StrG. steigen. Wegen der großen Beweglichkeit der Gase scheint eine Wirkung dieser kleinsten Druckunterschiede aber trotzdem möglich.

Zur Frage der durch Lebergewebe bewirkten Umwandlung von Pestox III in einen aktiven Cholinesterase-Inhibitor.

Von

A. Locker und H. Siedek.

Aus der 1. Medizinischen Klinik der Universität Wien.

(Eingelangt am 17. Jan. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 31. Jan. 1952.)

Bei Studien über die pharmakologischen Wirkungen des als Insekticid verwendeten Pestox III (Bis-bis-dimethylaminophosphorsäure-anhydrid; „Schradan"; P III) wurde von *Du Bois*[1] keine Übereinstimmung zwischen der in-vitro- und in-vivo-Wirkung auf die Cholinesterase(ChE)-Aktivität von Serum und Geweben festgestellt. Die in-vivo-Effekte waren stärker ausgeprägt und zeigten Kumulation, weshalb die Umwandlung von P III im Organismus in einen wirksameren ChE-Hemmer vermutet wurde. Von den daraufhin untersuchten Geweben glaubte *Du Bois* einen solchen Umwandlungsvorgang durch Lebergewebe nachweisen zu können: Er inkubierte Leberschnitte in Sauerstoffatmosphäre in Krebs-Phosphatringerlösung mit 0,01 m Glukose in Gegenwart von P III. Während die Konzentration von 1×10^{-3} m in vitro auf eine Rattengehirn-ChE-Präparation nicht hemmend wirkte, rief die P III-Lösung gleicher Konzentration, nachdem für $^1/_2$ Std. ein Leberschnitt in ihr inkubiert war, bereits eine Hemmung von 97% hervor.

Es widerspricht unserer Kenntnis über die allgemein entgiftende Funktion der Leber, daß eine Substanz in ihr an Giftigkeit zunehmen sollte, weshalb wir uns veranlaßt sahen, diese Versuche nachzuprüfen.

Material und Methode.

Einige methodische Angaben *Du Bois'* wurden von uns etwas abgeändert. Die Acetylcholin-chlorid(ACh)-Lösung war in unseren Untersuchungen 0,05% an Stelle von 0,01 m, das Gehirnhomogenat (nach *Potter*[2] hergestellt) nicht 1,66%ig, sondern 2,5%ig (Endkonzentration). Die ChE-Bestimmung

[1] *Du Bois, Doull* und *Coon*, J. Pharmacol. exp. Ther. **99**, 376 (1950).

[2] *Potter* und *Elvehjem*, J. biol. Chemistry **114**, 495 (1936).

erfolgte manometrisch nach *Ammon*[3]. Als Leerversuch wurde eine gleiche Menge Krebs-Phosphatringerlösung, die den Leberschnitt enthalten hatte, einerseits in ACh-haltige Bikarbonat-Ringerlösung ohne Hirnhomogenat, anderseits in einfachen Krebs-Bikarbonat-Ringer zugekippt, um die durch eventuell nicht vollständig abgepufferte Milchsäure und aus dem Schnitt herausgelöste Leber-ChE verursachten CO_2-Drucke zu eliminieren. Die Gehirn-ChE-Präparationen, von 4 Ratten von zirka 200 g Gewicht stammend, waren in ihrer Aktivität etwas verschieden, wodurch die große Streubreite zu erklären ist.

P III wurde uns vom Chemical Research Dpt., Pest Control Ltd., Harston, Cambridge, zur Verfügung gestellt; für ACh schulden wir Hoffmann-La Roche, Basel, Dank.

Ergebnis.

In völliger Übereinstimmung mit *Du Bois* erwies sich 1×10^{-3}m P III in vitro als wirkungslos auf die Gehirn-ChE. Nach $^1/_2$ bis 2 Stdn. Inkubation von Rattenleberschnitten (Trockengewichte zwischen 10 und 20 mg) in Sauerstoff in der P III-haltigen Phosphatringerlösung wurde durch dieselbe die ChE-Aktivität des Gehirns nicht verändert (Tabelle 1).

Tabelle 1. Wirkung von P III ohne Inkubation und nach Inkubation von Leberschnitten auf die Gehirn-ChE-Aktivität der Ratte. Zahl in Klammer = Versuchsanzahl.

Konzentration	Inkubationszeit des Leberschnitts	mg ACh, gespalten in 75 Min.	% Aktivität
Normal....	—	0,712 ± 0,146 (10)	100 (± 20)
10^{-3} m	0	0,795 ± 0,236 (9)	112 (± 33)
10^{-3} m	$^1/_2$ Std.	0,749 ± 0,240 (11)	105 (± 33)
10^{-3} m	1 Std.	0,773 ± 0,248 (9)	108,5 (± 35)
10^{-3} m	2 Stdn.	0,780 ± 0,240 (12)	109,5 (± 33)

Methodische Unzulänglichkeiten für den negativen Ausfall der Nachprüfung von *Du Bois*' Befund scheinen nicht vorzuliegen. Der „aktive Anti-ChE-Stoff" wird von *Du Bois* als in Lösung nicht beständig beschrieben und soll bereits nach 48 Stdn. bei Zimmertemp. zerstört sein. Es war uns allerdings nicht immer möglich, unmittelbar an die Beendigung der jeweiligen Inkubationsperioden sofort die Prüfung auf Hemmwirkung anzuschließen; in einigen Fällen mußten die P III-haltigen Phosphatringerlösungen nach Entfernung der Leberschnitte $^1/_2$ bis 2 Stdn. vor der weiteren Untersuchung eisgekühlt aufbewahrt werden. Wir glauben aber nicht, daß dies für den negativen Ausfall verantwortlich wäre.

Diskussion.

Wenn auch von vielen Methylestern anorganischer (und auch organischer) Säuren bekannt ist, daß sie im Organismus durch „Giftung"

[3] *Ammon*, Pflügers Arch. **233**, 486 (1933).

an toxischer Wirkung zunehmen[4], so scheint doch einer eventuellen Diskrepanz zwischen der in-vitro- und in-vivo-Wirkung von P III auf ChE ein anderer Sachverhalt zugrunde zu liegen. Die Grenzkonzentration für eine in-vitro-Hemmung von Gehirn-ChE liegt nach eigenen Untersuchungen um 2×10^{-3} m, wenig höhere Konzentrationen (5×10^{-3} m) lassen bereits Hemmwirkung erkennen, die bei 2×10^{-2} m 100% beträgt. Bei 2,5%igem Hirnhomogenat würde die Grenzkonzentration von 2×10^{-3} m einem Gewichtsverhältnis P III : Gewebsmenge von etwa 1 : 50 entsprechen und 100% Hemmung durch 2×10^{-2} m erst bei einem Verhältnis von 1 : 5 eintreten, was besagt, daß P III ein sehr schwacher ChE-Hemmer ist. Die von *Du Bois* verwendete Gewichtsrelation 5 mg/kg Körpergewicht, das heißt 1 : 200000[1], ist daher um 4×10^3 zu niedrig, um einen Hemmungseffekt hervorzurufen. Aber auch der unter 5×10^{-3} m liegende Konzentrationsbereich scheint nicht ohne Wirkung auf die Gehirn-ChE zu sein, es läßt sich in diesem Bereich in vitro ein Steigerungseffekt nachweisen[5]: Wurden Gehirn-ChE-Proben in Sauerstoff längere Zeit mit P III-Lösungen dieses Konzentrationsbereiches versetzt, so wurde dadurch die ChE-Aktivität erhöht, nach $1^1/_2$ Stdn. Inkubation um zirka 20%, nach 3 Stdn. um zirka 100%. Mit niedrigeren Konzentrationen (unter 3×10^{-4} m) war durch längeres Vermischen mit dem Ferment an diesem keine Aktivitätssteigerung zu erzielen, ebenso nicht in dem weiterhin Hemmung zeigenden Bereich zwischen 5×10^{-3} m und 2×10^{-2} m. Bei der Leber-ChE lag die P III-Konzentration, welche nach 3stündiger Inkubation gleichfalls eine 100% übersteigende Aktivitätszunahme bewirkte, um 2×10^{-3} m.

Ein Steigerungseffekt ließ sich auch bei Untersuchung der Wirkung von P III in vivo, in der Dosierung 10 mg/kg Körpergewicht (das heißt 1 : 100000) an Meerschweinchen demonstrieren[6]: Nach 24 Stdn. war eine 39%ige Zunahme der Gehirn-ChE-Tätigkeit festzustellen, nach 48 Stdn. verminderte sich die Aktivität etwas. Während also in vitro bei einem Gewichtsverhältnis unter 1 : 50 (entsprechend 2×10^{-4} m) keine Steigerung mehr hervorgerufen werden konnte, trat sie in vivo noch nach 1 : 100000 auf. Da die geringen Unterschiede, die in der ChE-Aktivität zwischen Ratten und Meerschweinchen bestehen dürften, diese Diskrepanz nicht erklären können, ist sie ein Hinweis darauf, daß für in-vivo-Beeinflussungen andere Bedingungen gelten als für in vitro. So wurde z. B. auch bei TEPP (Tetraäthylpyrophosphat) keine Übereinstimmung zwischen in-vivo- und in-vitro-Wirkung auf Gehirn- und Blut-ChE gefunden[7]. Bei in-vivo-Beeinflussung ist nach *Hobbiger* vor

[4] *Flury* und *Neumann*, Klin. Wschr. **1942**, 557.
[5] *Locker* und *Siedek*, unveröffentlicht.
[6] *Locker* und *Siedek*, Exper. (im Druck).
[7] *Hobbiger*, Brit. J. Pharmacol. **6**, 21 (1951).

allem die Verteilung des Inhibitors durch den Blutstrom, seine Lipoidlöslichkeit, seine Passage zwischen Blut und Gewebe (besonders wichtig bei Wirkung auf Gehirn-ChE) sowie die Lokalisation und Konzentration der ChE im Gewebe zu beachten. Eine Untersuchung über die Verteilung und Ausscheidung von radioaktivem P III[8] ergab besonders starke Speicherung in der Muskulatur und in zunehmendem Maße in der Leber, wo es zum Teil unzerstört ausgeschieden wird, dagegen nur eine geringe Anreicherung im Gehirn. Wenn diese dem für in-vitro-Steigerung errechneten Mengenverhältnis entspricht, könnte P III auch in vivo eine ChE-Aktivierung hervorrufen.

Die Überlegung über Dosis-Wirkungsbeziehung, die erwähnten Befunde über Aktivierung durch P III sowie der direkte negative Ausfall einer Nachprüfung der Angabe *Du Bois'* machen es sehr unwahrscheinlich, daß P III durch Lebergewebe in einen aktiven ChE-Hemmer verwandelt wird.

Zusammenfassung.

Die Angabe, daß Pestox III (Bis-bis-dimethylamino-phosphorsäureanhydrid) durch Leberschnitte in vitro in eine Cholinesterase stark hemmende Substanz umgewandelt wird, konnte nicht bestätigt werden.

[8] *Hofmann-Credner* und *Siedek*, Arch. intern. Pharmacodyn. **89**, 74 (1952).

Löslichkeitsuntersuchungen im wäßrigen System H_2SO_4—Na_2SO_4—$CaSO_4$.

Von

Th. Kleinert und Ph. Wurm.

Aus der Zellwolle Lenzing Aktiengesellschaft, Lenzing (Oberösterreich).

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 23. Jan. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 31. Jan. 1952.)

Im wäßrigen System Na_2SO_4—$CaSO_4$ liegen Löslichkeitsuntersuchungen von *A. E. Hill* und *J. H. Wills*[1] vor, die die Bildung von Doppelsalzen der Formeln $2\,Na_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ sowie $CaSO_4 \cdot Na_2SO_4 \cdot H_2O$ und $Na_2SO_4 \cdot 5\,CaSO_4 \cdot 3\,H_2O$ nachgewiesen haben.

In Untersuchungen über die Rolle des gebundenen Kalkes von Kunstfaserzellstoffen im Viskoseprozeß[2] konnte gezeigt werden, daß die Hauptmenge des Kalkes bei der Zellstoffalkalisierung

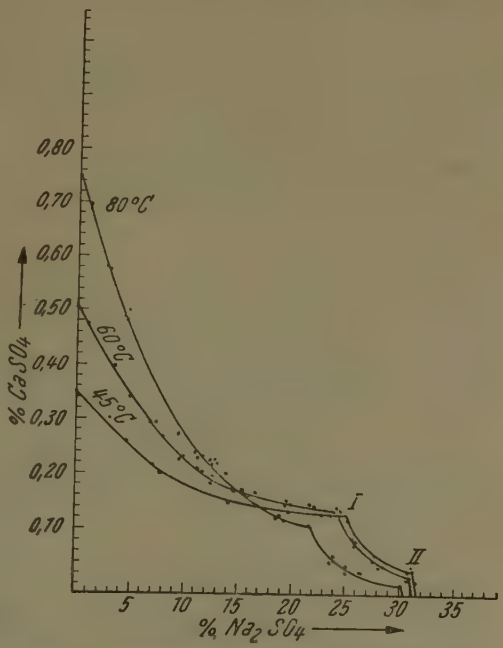


Abb. 1. Löslichkeitsisothermen bei 45, 60 und 80° C.

[1] *A. E. Hill* und *J. H. Wills*, J. Amer. chem. Soc. **60**, 1647—1655 (1938).

[2] *Th. Kleinert* und *W. Wincor*, Zur Kationenaufnahme von Cellulosematerialien I. Svensk Papperstidn. **53**, 638—643 (1950). — *Th. Kleinert*, Gebundener Kalk in Kunstfaserzellstoffen II. Einfluß auf die Viskosefiltration. Textil-Rundschau (St. Gallen), im Druck.

in komplexer Form gelöst wird. Ein Teil bleibt jedoch in der Alkalicellulose, gelangt in die Viskose und schließlich in Form von $CaSO_4$ in die Fällbäder, die neben Schwefelsäure Natriumsulfat enthalten. Beim Regenerieren dieser Fällbäder durch Eindampfen im Vakuum kommt es unter bisher nicht bekannten Bedingungen zur Bildung von schwerlöslichen Ausscheidungen in den Verdampferrohren, die wir in einigen Fällen als Doppelsalz ($Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$) identifizieren konnten. Um Ausscheidungen und die dadurch entstehenden Betriebsstörungen zu vermeiden, sollten die Bildungsbedingungen unter den bei der Spinnbadeindampfung herrschenden Verhältnissen bestimmt werden. Zu diesem Zwecke wurden im wäßrigen System H_2SO_4—Na_2SO_4—$CaSO_4$ die Löslichkeitsgleichgewichte an Hand der Sättigungskonzentrationen und der Zusammensetzung der Bodenkörper, und zwar bei Temperaturen von 45, 60 und 80° C, bestimmt. Zur Gleichgewichtseinstellung wurden die Ansätze in bewegten Kolben im Thermostaten 48 Stdn. auf die Gleichgewichtstemperaturen erwärmt.

Die Befunde sind in den Tabellen 1, 2 und 3 zusammengefaßt und in Abb. 1 dargestellt.

In der Abbildung können die Schwefelsäurekonzentrationen senkrecht zur Zeichenebene aufgetragen gedacht werden. Da die numerischen Werte selbst annähernd konstant sind, lassen sich die Befunde in einem zweiachsigen Koordinatensystem graphisch darstellen.

Tabelle 1.

Temperatur 45° C.

100 g Lösung enthalten			Bodenkörper
g H_2SO_4	g Na_2SO_4	g $CaSO_4$	
9,32	0,00	0,365	$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$
9,33	2,04	0,344	$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$
9,21	2,82	0,318	$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$
9,09	4,70	0,279	$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$
8,89	7,07	0,236	$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$
8,88	7,79	0,222	$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$
8,46	14,15	0,167	$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$
8,14	19,68	0,150	$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$
7,85	22,63	0,147	$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$
7,85	23,36	0,145	$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$
7,67	25,21	0,143	(I) $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ und $Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$
7,63	25,26	0,135	$Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$
7,55	25,78	0,112	$Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$
7,29	27,84	0,071	$Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$
7,01	31,13	0,046	$Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$
7,01	31,27	0,044	(II) $Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$ und Na_2SO_4
7,01	31,52	0,018	Na_2SO_4
7,08	31,70	0,000	Na_2SO_4

Tabelle 2.

Temperatur 60° C.

100 g Lösung enthalten			Bodenkörper
g H_2SO_4	g Na_2SO_4	g $CaSO_4$	
9,34	0,00	0,525	$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$
9,44	0,68	0,493	$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$
9,15	3,32	0,415	$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$
9,12	4,87	0,359	$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$
8,96	6,80	0,315	$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$
8,95	7,16	0,312	$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$
8,92	7,93	0,287	$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$
8,72	9,77	0,248	$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$
8,61	11,44	0,226	$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$
8,61	11,61	0,220	$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$
8,55	12,46	0,205	$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$
8,57	12,56	0,215	$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$
8,41	15,32	0,187	$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$
8,23	15,97	0,176	$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$
8,27	16,56	0,186	$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$
8,20	19,53	0,166	$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$
8,16	19,56	0,161	$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$
8,10	19,76	0,163	$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$
8,06	21,76	0,161	$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$
7,97	22,02	0,159	$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$
7,72	23,11	0,154	$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$
7,72	24,25	0,151	(I) $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ und $Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$
7,49	28,20	0,054	$Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$
7,68	28,49	0,052	$Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$
7,43	27,60	0,061	$Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$
7,09	30,92	0,035	(II) $Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$ und Na_2SO_4
7,11	31,23	0,000	Na_2SO_4

Die Abbildung zeigt Isothermen mit je zwei invarianten Punkten (I und II), die die Kurven des Doppelsalzes $Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$ einerseits gegen die Sättigungskurven des Gipses bzw. Anhydrits, anderseits gegen die Sättigungskurven des wasserfreien Natriumsulfats abgrenzen. Andere Doppelsalze, wie das Salz $2\,Na_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$[3], wurden nicht gefunden. Der Verlauf der Kurvensysteme zeigt, daß für das Glauberitgleichgewicht die $CaSO_4$-Sättigungskonzentrationen mit steigenden Temperaturen sinken, das heißt die Glauberitbildung begünstigt wird, woraus sich bestimmte Folgerungen[4] für den technischen Betrieb von Spinnbadeindampfern ergeben.

[3] *Gmelin-Kraut*, Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. II, Abt. 2, S. 355 und 356. 1909.

[4] Darüber wird an anderer Stelle eine Veröffentlichung erfolgen.

Tabelle 3.

Temperatur 80° C.

100 g Lösung enthalten			Bodenkörper
g H_2SO_4	g Na_2SO_4	g $CaSO_4$	
9,25	0,00	0,767	$CaSO_4$
9,35	1,02	0,709	$CaSO_4$
9,27	1,08	0,716	$CaSO_4$
9,23	2,80	0,600	$CaSO_4$
9,21	2,79	0,596	$CaSO_4$
9,07	4,42	0,506	$CaSO_4$
9,09	4,54	0,517	$CaSO_4$
9,08	4,65	0,498	$CaSO_4$
8,93	7,11	0,387	$CaSO_4$
9,32	9,42	0,292	$CaSO_4$
8,69	11,12	0,259	$CaSO_4$
8,67	11,15	0,276	$CaSO_4$
8,62	11,46	0,250	$CaSO_4$
8,62	11,53	0,250	$CaSO_4$
8,54	12,43	0,240	$CaSO_4$
8,58	12,63	0,237	$CaSO_4$
8,39	14,71	0,188	$CaSO_4$
8,24	16,27	0,171	$CaSO_4$
8,20	18,92	0,139	$CaSO_4$
8,19	18,85	0,140	$CaSO_4$
8,19	18,92	0,140	$CaSO_4$
8,15	19,16	0,137	$CaSO_4$
8,04	21,61	0,125	(I) $CaSO_4$ und $Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$
8,07	21,69	0,123	$Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$
7,75	22,94	0,070	$Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$
7,52	23,77	0,060	$Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$
7,52	23,78	0,066	$Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$
7,52	24,01	0,061	$Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$
7,76	25,07	0,040	$Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$
7,79	25,08	0,050	$Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$
7,67	26,27	0,040	$Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$
7,24	30,27	0,019	(II) $Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$ und Na_2SO_4
7,31	30,39	0,000	Na_2SO_4

Zur Kenntnis der Sulfosäureester.

VI. Über die Darstellung und Reaktionsweise von Alkylisothioharnstoff-p-toluolsulfonaten.

Von

D. Klamann und F. Drahowzal.

Aus dem Institut für organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 23. Jan. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 31. Jan. 1952.)

In der Absicht, unsere Untersuchungen über die Reaktionsweise von Sulfosäurederivaten auch auf die Ester und Chloride aliphatischer Sulfosäuren auszudehnen, sahen wir uns genötigt, reine, definierte, aliphatische Sulfochloride darzustellen. Für unsere Zwecke kam von den beschriebenen Methoden nur die Oxydation von Alkylrhodaniden[1] oder Alkylisothioharnstoffsalzen[2] mit Halogenen in Frage. Wegen der unangenehmen Eigenschaften der niederen Alkylrhodanide entschlossen wir uns für die Anwendung der zweitgenannten Salze als Ausgangsmaterial.

Die Darstellung der Alkylisothioharnstoffsalze wurde bisher nur mit Alkylierungsmitteln, wie Dimethyl- und Diäthylsulfat[2, 3] und Alkylhalogeniden[4], später auch direkt ausgehend von den entsprechenden

[1] *J. B. Douglass* und *T. B. Johnson*, J. Amer. chem. Soc. **60**, 1486 (1938); **61**, 2548 (1939); U. S. P. 2174856.

[2] *T. B. Johnson* und *J. M. Sprague*, Science (New York) **83**, 528 (1936); J. Amer. chem. Soc. **58**, 1348 (1936); **59**, 1837, 2439 (1937). — Eine ausführliche Literaturzusammenstellung über aliphatische Sulfochloride findet sich in der Dissertation *F. Pass*, Ein Beitrag zur Kenntnis der Sulfochloride und ihrer Umsetzungen unter Zersetzungsbedingungen, Technische Hochschule Wien (1950).

[3] *F. Arndt*, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 2236 (1921).

[4] Aus der Vielzahl der vorhandenen Arbeiten seien hier nur einige wenige, die nicht in anderem Zusammenhang zitiert werden, angeführt. Z. B.: *H. L. Wheeler* und Mitarb., Amer. chem. J. **29**, 478 (1903); **33**, 437 (1905). — *P. C. Rây* und *F. V. Fernandes*, J. chem. Soc. London **105**, 2159 (1914). — *H. Lecher*, Liebigs Ann. Chem. **445**, 35 (1925). — *S. C. Laskowski* und *R. O. Clinton*, J. Amer. chem. Soc. **69**, 519 (1947). — *G. A. Lutz* und Mitarb., J. Amer. chem. Soc. **70**, 4135 (1948).

Alkoholen und Halogenwasserstoffsäuren[2, 5] durchgeführt. Während die genannten Dialkylsulfate und die niederen Alkylhalogenide recht rasch und glatt reagieren, sind höhere Alkylchloride schon sehr reaktionsträge und selbst die Bromide benötigen bereits außerordentlich lange Reaktionszeiten (z. B. Hexadecylbromid 3 bis 4 Tage[2]). Noch längere Reaktionsdauer erfordert ein Gemisch von aliphatischem Alkohol, Halogenwasserstoffsäuren und Thioharnstoff. Hier reagiert Salzsäure ebenfalls wieder erheblich langsamer als Bromwasserstoffsäure[5]. Zur Darstellung von Sulfochloriden ist aber die Verwendung von Alkylisothioharnstoffhydrobromiden außerordentlich ungünstig, da diesfalls bei der Einwirkung des Chlors ein Gemisch von 8 bis 12% Sulfochlorid und 88 bis 92% Sulfobromid entsteht und deshalb diese Salze vorher mit Silbernitrat in die Nitrate oder mit Natriumacetat in die Acetate übergeführt werden müssen[2]. Auch die Reaktionsdurchführung bei höherer Temperatur im Autoklaven oder Einschmelzrohr führt zu keinem wesentlich besseren Ergebnis, da hierbei schon erhebliche Merkaptanbildung eintreten kann, wie wir bei eigenen Versuchen feststellen mußten. Ein wesentlicher Nachteil bei wertvolleren Alkoholen ist bei dieser Methode jedoch vor allem, daß ein Vielfaches der theoretischen Menge desselben bei der Reaktion eingesetzt und eventuell wiedergewonnen werden muß.

Um die ganzen vorstehend genannten Schwierigkeiten zu umgehen, haben wir erstmalig erfolgreich versucht, die Alkylierung des Thioharnstoffs mit Sulfosäureestern durchzuführen. Es gelang uns leicht, die bisher noch nicht beschriebenen Alkylisothioharnstoff-p-toluolsulfonate in theoretischer Ausbeute darzustellen, wenn Thioharnstoff und p-Toluolsulfosäureester in etwa äquimolaren Mengen entweder kurzzeitig in alkohol. Lösung am Rückflußkühler gekocht oder ohne Lösungsmittel zusammen schwach erhitzt wurden. Ebenso gelang die Darstellung beim Erwärmen des Esters mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung des Thioharnstoffs. Die p-Toluolsulfonate von höheren oder sekundären aliphatischen Alkoholen sowie von Diolen reagierten mit unverminderter Schnelligkeit. Übereinstimmend mit ihrem sonstigen Verhalten reagierten dagegen Sulfosäureester von Phenolen nicht (vgl. frühere Mitteilungen). Der Benzylester der p-Toluolsulfosäure bildete sehr leicht die entsprechende Isothioharnstoffverbindung, die bereits früher im Rahmen der Identifizierung von Sulfosäuren beschrieben und auf anderem Wege (aus Benzylisothioharnstoffhydrochlorid und Natrium-p-toluolsulfonat) dargestellt worden ist.

Das 2-Chloräthyl-p-toluolsulfonat lieferte bei einstündiger Reaktionszeit etwa 34% 2-Chloräthylisothioharnstoff-p-toluolsulfonat und 40%

[5] *H. P. Stevens*, Proc. chem. Soc. **17**, 210 (1901); J. chem. Soc. London **81**, 79 (1902). — *R. L. Franck* und *P. V. Smith*, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2103 (1946).

1,2-Äthan-bis-isothioharnstoff-p-toluolsulfonat-hydrochlorid. Scheinbar war also die Reaktionsgeschwindigkeit der Sulfosäuregruppe nur etwa doppelt so groß wie die des Chloratoms. Anderseits haben wir beobachtet, daß das Chloratom in Verbindungen vom Typus $ClCH_2CH_2SR$ (R = Alkyl oder Aryl) um ein Vielfaches reaktionsfähiger ist als in solchen vom Typus $ClCH_2CH_2OR$, und daher z. B. 2-Chloräthyl-p-toluolsulfonat mit Phenol nur Spuren 1,2-Diphenoxyäthan gibt, während mit Thiophenol unter gleichen Bedingungen neben 2-Chloräthylphenylsulfid 2-Oxyäthylphenylsulfid und zirka 55% 1,2-Äthan-bis-phenylsulfid entsteht[6]. Wir nahmen daher an, daß die Bisverbindung im obigen Fall zum großen Teil erst aus primär gebildetem 2-Chloräthylisothioharnstoffsalz gebildet wird, in dem das Chloratom dann wesentlich beweglicher sein mußte. Tatsächlich erhielten wir bei Verkürzung der Reaktionszeit auf 15 Min. bloß 8% Äthan-bis-verbindung, während die Ausbeute an 2-Chloräthylisothioharnstoff-p-toluolsulfonat 50% betrug (vgl. Tabelle 1).

Um das Verfahren zur Darstellung der Isothioharnstoffsalze noch weiter zu vereinfachen, wurde die Esterdarstellung mit der Alkylierungsreaktion ähnlich wie bei dem von uns zur Alkylierung von Phenolen ausgearbeiteten Verfahren[7] vereinigt und in prinzipiell analoger Weise ausgeführt.

Die in oben beschriebener Weise erhaltenen Alkylisothioharnstoff-p-toluolsulfonate fielen so rein an, daß sie sofort zur Gewinnung von Alkylsulfochloriden verwendet werden konnten. Die von *Johnson* und *Sprague*[2] beschriebene Einwirkung von Chlor oder Brom in wäßriger Lösung oder Dispersion ließ sich ohne Schwierigkeit auf die p-Toluolsulfonate übertragen, wobei wir nicht nur definierte Disulfochloride[8], sondern auch Halogenalkylsulfochloride in sehr guten Ausbeuten darstellten (vgl. Tabelle 3).

Die aliphatischen Sulfochloride wurden nach der von uns kürzlich berichteten Methode[9] unter Verwendung wasserhaltiger Basen auf ihren Reinheitsgrad geprüft. Sie reagierten analog den aromatischen Verbindungen, so daß diese Methode in unveränderter Weise und mit großer Genauigkeit auch hier angewandt werden konnte (vgl. Tabelle 4).

Um die Kenntnis der Reaktionsweise der hier erstmalig beschriebenen Alkylisothioharnstoff-p-toluolsulfonate einerseits und unsere Mitteilung über die Gewinnung von Merkaptanen mit Hilfe der Sulfosäureester[10] anderseits zu vervollständigen, haben wir weiter auch die alkalische

[6] Unveröffentlichte Versuche. — Vgl. hierzu *H. Böhme*, Angew. Chemie **60**, 246 (1948).

[7] *F. Drahowzal* und *D. Klamann*, Mh. Chem. 82, 588 (1951).

[8] Vgl. dagegen *F. Asinger*, *W. Schmidt* und *F. Ebeneder*, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 37 (1942).

[9] *F. Drahowzal* und *D. Klamann*, Mh. Chem. 82, 470 (1951).

[10] *F. Drahowzal* und *D. Klamann*, Mh. Chem. 82, 970 (1951).

Spaltung der genannten Isothioharnstoffsalze untersucht. Sie verlief wie die der bekannten Alkylisothioharnstoffsalze[11] und ergab sowohl in wäßr. als auch alkohol. Lösung reine Merkaptane in vorzüglicher Ausbeute (vgl. Tabelle 5).

Experimenteller Teil.

a) Darstellung der Alkylisothioharnstoff-p-toluolsulfonate.

Von jeder Darstellungsmöglichkeit wird jeweils nur ein Beispiel beschrieben.

n-Octylisothioharnstoff-p-toluolsulfonat. 28,4 g n-Octyl-p-toluolsulfonat und 7,6 g Thioharnstoff (je 0,1 Mol) wurden in 80 ccm absol. Alkohol gelöst und 1 Std. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten kristallisierte die Hauptmenge des Salzes (besonders beim Abkühlen mit einer Kältemischung auf zirka — 20°) aus und wurde abfiltriert. Die Mutterlauge wurde eingeengt, abermals kristallisieren gelassen und filtriert. Restliches n-Octylisothioharnstoff-p-toluolsulfonat wurde mit Äther aus der alkohol. Mutterlauge gefällt. Alle 3 Anteile waren praktisch rein zur Weiterverwendung. Ausbeute 35,2 g (97,8%); Schmp. 112 bis 113°.

Soll das Isothioharnstoffsalz nicht isoliert werden, so kann in 96%igem Alkohol gearbeitet werden; in wasserhaltigem Alkohol ist lediglich die Kristallisation etwas erschwert. Doch kann der Alkohol weitgehend abdestilliert und die Salzlösung danach am Wasserbad zur Trockene eingedampft werden, denn auch so erhält man reines Produkt.

n-Butylisothioharnstoff-p-toluolsulfonat. 45,6 g n-Butyl-p-toluolsulfonat und 15,2 g Thioharnstoff (je 0,2 Mol) wurden in einem Becherglas allmählich unter Schütteln oder Rühren erwärmt, bis unter Selbsterwärmung Reaktion eintrat, so daß nicht weiter erhitzt zu werden brauchte. Die homogene Schmelze erstarrte beim Erkalten kristallin. Bei größeren Ansätzen war es günstig, den Thioharnstoff während der Reaktion allmählich einzutragen. Ausbeute 60,0 g (98,6%); Schmp. 165 bis 166°.

Bei sekundären Alkyl-p-toluolsulfonaten sowie beim 2-Chloräthylester kann bei dieser Arbeitsweise Zersetzung eintreten.

Methylisothioharnstoff-p-toluolsulfonat. 46,5 g Methyl-p-toluolsulfonat und eine Lösung von 19 g Thioharnstoff (je 0,25 Mol) in 20 ccm Wasser wurden unter Rühren allmählich am Wasserbad erwärmt. Unter positiver Wärmetönung trat Reaktion ein, und das Gemisch wurde homogen. Die wäßr. Lösung wurde am Wasserbad zur vollständigen Trockene eingedampft. Ausbeute 65,0 g (99,2%); Schmp. 144 bis 145°.

Bei höheren Alkyl-p-toluolsulfonaten (z. B. beim Dodecylester) wurde die Reaktion zweckmäßig unter allmählichem Abdampfen des Wassers durchgeführt.

Die Ausbeuten nach den drei vorgenannten Darstellungen sind im allgemeinen quantitativ. Die in Tabelle 1 angegebenen Ausbeuten beziehen

[11] Auch hier ist nur ein kleiner Teil der vorhandenen Literatur zitiert. Z. B.: *B. Rathke*, Ber. dtsch. chem. Ges. **14**, 1774 (1881). — *H. J. Backer* und Mitarb., Recueil Trav. chim. Pays-Bas (4) **51**, 13, 289, 1166 (1932). — *G. G. Urquart, J. W. Gates* und *R. Connor*, Org. Syntheses **21**, 36 (1941). — *R. O. Clinton* und Mitarb., J. Amer. chem. Soc. **67**, 594, 1222 (1945); **70**, 491, 950 (1948). — *L. W. Clemence* und *M. T. Leffler*, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2439 (1948). — Siehe auch Anm. 3 und unter 4.

Tabelle 1. Darstellung von Alkylisothioharnstoff-p-toluolsulfonaten.

Isothioharnstoff-p-toluolsulfonat	Einsatzmengen in Mol		Reaktionszeit in Stunden	Ausbeute an Reinsubstanz bez. auf Ester % d. Th.
	p-Toluolsulfonat	Thioharnstoff		
Methyl	0,25	0,25	1	93,1
Äthyl	0,25	0,25	1	90,3
n-Butyl	0,25	0,25	1	86,8
iso-Butyl	0,1	0,1	1	88,1
n-Hexyl	0,1	0,1	1	87,3
n-Octyl	0,2	0,2	1	85,4
n-Dodecyl	0,1	0,11	1½	88,2
n-Octadecyl	0,1	0,11	1½	88,1
Benzyl	0,3	0,3	1	79,6
Cyclohexyl	0,1	0,11	1	50,5
1,2-Äthandi	0,025	0,05	½	84,2
1,6-Hexandi	0,1	0,2	1	84,0
2-Chloräthyl	0,2	0,2	1	34,2[12]
2-Chloräthyl	0,2	0,2	¼	50,0[13]

Tabelle 2. Schmelzpunkte und Analysendaten einiger Alkylisothioharnstoff-p-toluolsulfonate.

Isothioharnstoff-p-toluolsulfonat	Schmelzpunkt °C	Formel	Molekulargewicht	Schwefel	
				ber.	gef.
Methyl	144—145	$C_9H_{14}O_3N_2S_2$	262,34	24,44	24,58
Äthyl	125—126	$C_{10}H_{16}O_3N_2S_2$	276,36	23,20	23,30
n-Butyl	166	$C_{12}H_{20}O_3N_2S_2$	304,42	21,06	20,93
iso-Butyl	156—157	$C_{12}H_{20}O_3N_2S_2$	304,42	21,06	21,11
n-Hexyl	139,5—140,5	$C_{14}H_{24}O_3N_2S_2$	332,47	19,29	19,40
n-Octyl	112,5—113,5	$C_{16}H_{28}O_3N_2S_2$	360,52	17,78	17,65
n-Dodecyl	102—103	$C_{20}H_{36}O_3N_2S_2$	416,62	15,39	15,33
n-Octadecyl	103,5—104,5	$C_{26}H_{48}O_3N_2S_2$	500,78	12,80	12,84
Benzyl	181,5—182,5	$C_{15}H_{18}O_3N_2S_2$	338,43	18,95	19,01
Cyclohexyl	169 (Zers.)[14]	$C_{14}H_{22}O_3N_2S_2$	330,45	19,40	—
1,2-Äthandi	269—270 (Zers.)[15]	$C_{18}H_{26}O_6N_4S_4$	522,66	24,53	24,38
1,6-Hexandi	236—236,5	$C_{22}H_{34}O_6N_4S_4$	578,76	22,16	22,24
2-Chloräthyl[16]	141,5—142,5	$C_{10}H_{15}O_3N_2S_2Cl$	310,81	20,63	20,72

sich auf analysenreine, umkristallisierte Substanzen, die dazu in absol. Alkohol. Lösung dargestellt wurden. Die Alkylisothioharnstoff-p-toluolsulfonate ließen sich im allgemeinen aus absol. Alkohol gut umkristallisieren. Die Octyl- und Dodecylverbindung wurde besser aus Benzol, die Hexylverbindung aus Wasser umkristallisiert. 1,2-Äthan- und 1,6-Hexandiisothio-

[12] Nebenprodukt: 40% 1,2-Äthan-bis-verbindungen.
[13] Nebenprodukt: 8% 1,2-Äthan-bis-verbindungen.
[14] Bei raschem Erhitzen des Rohproduktes.
[15] Bei raschem Erhitzen.
[16] Ber. Cl 11,41. Gef. Cl 11,38.

harnstoff-di-p-toluolsulfonat sind in Alkohol schwer löslich, ließen sich aber aus siedendem Wasser gut umkristallisieren.

Beim Umsatz des 2-Chloräthyl-p-toluolsulfonats bildete sich teilweise auch die Diisothioharnstoffverbindung, die aus der alkohol. Lösung zunächst hauptsächlich als gemischtes Hydrochlorid-p-toluolsulfonat ausfiel. Beim Umkristallisieren aus Wasser wurde dann leichter wasserlösliches Dihydrochlorid und schwerer lösliches Di-p-toluolsulfonat erhalten; letzteres hatte den gleichen Schmp. und Schwefelgehalt wie das aus Äthylenglykoldi-p-toluolsulfonat und Thioharnstoff gewonnene Produkt und war praktisch chlorfrei.

Versuche, 0,1 Mol Thioharnstoff mit jeweils 0,1 Mol Phenyl- oder p-Nitrophenyl-p-toluolsulfonat durch 6stündiges Kochen in 100 ccm absol. Alkohol umzusetzen, schlugen fehl. Etwa 97 bis 98% der eingesetzten Ester wurden unverändert wiedergewonnen.

Äthylisothioharnstoff-p-toluolsulfonat ohne Isolierung des Äthyl-p-toluolsulfonats. 38 g p-Toluolsulfochlorid (0,2 Mol) und 26 ccm Äthylalkohol wurden unter Rühren innerhalb von 30 Min. bei 12 bis 17° mit 32 ccm 25%iger Natronlauge versetzt, weitere 2 Stdn. bei 15 bis 18° C gerührt und das Reaktionsgemisch mit Salzsäure neutralisiert. Danach wurden 13 g Thioharnstoff (ber. für 85% Esterausbeute) hinzugefügt und das Gemisch 1 Std. am Wasserbad erhitzt. Die Lösung wurde zur Trockne gedampft und der Rückstand nach Pulverisieren mit absol. Alkohol extrahiert. Es wurden so 38,9 g Äthylisothioharnstoff-p-toluolsulfonat gewonnen (83% d. Th., bez. auf Thioharnstoff); Schmp. 125 bis 126°.

b) Darstellung von Alkylsulfochloriden.

Alle nach einer der unter a beschriebenen Methoden dargestellten Alkylisothioharnstoff-p-toluolsulfonate ließen sich zur Gewinnung der entsprechenden Sulfochloride verwenden. Die Darstellung geschah in der bekannten Weise (vgl. Tabelle 3). In die wäßr. Lösung oder Dispersion des Isothioharnstoffsalzes wurde unter Rühren bei der erforderlichen Reaktionstemp. Chlor eingeleitet, bis sich die Flüssigkeit grün färbte. Bei flüssig anfallenden Sulfohalogeniden wurde die wäßr. Phase ausgeäthert, die Ätherlösung mit 5%iger Natriumbisulfitlösung und dann mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers wurde im Vak. destilliert. Bei fest anfallenden Produkten wurde zunächst abfiltriert, gewaschen wie oben und im Exsikkator über Calciumchlorid getrocknet. Das trockene Reaktionsgut wurde dann mit Äther ausgezogen, filtriert, der Äther abgedampft und die Sulfochloride umkristallisiert.

c) Analyse der Alkylsulfochloride.

Unsubstituierte aliphatische Mono- und Disulfochloride sowie auch Benzylsulfochlorid reagierten mit wasserhaltigem Pyridin analog den aromatischen Sulfochloriden unter Verseifung der Sulfochloridgruppe und Bildung von sulfosaurem und salzsaurem Pyridin, welch letzteres sich in der beschriebenen Weise[9] mit Silbernitrat titrieren ließ. Lediglich bei Sulfochloriden mit hohem aliphatischem Rest (z. B. n-Dodecylsulfochlorid) kann die gebildete Sulfosäure durch ihre oberflächenaktiven Eigenschaften insofern störend wirken, als der Endpunkt der Rücktitration mit Ammoniumrhodanid schwerer erkennbar wird.

Zur Analyse wurden die wie oben dargestellten Sulfochloride ohne weitere Reinigung verwendet.

Tabelle 3. Darstellung von Alkylsulfochloriden aus Alkylisothioharnstoff-p-toluolsulfonaten.

Sulfochlorid	Einsatzmenge: Isothioharnstoff-p-toluolsulfonat in Mol	Einsatzmenge: Wasser in ccm	Reaktions-: Zeit Min.	Reaktions-: Temperatur °C	Ausbeute % d. Th.	Physikalische Konstanten
Methyl	0,2	300	100	—2 bis +3	74,6	$Sdp._9$: 46—47°; n_D^{20}: 1,4505
Äthyl	0,12	200	50	—4 bis +5	86,8	$Sdp._9$: 55,0—55,5°; n_D^{20}: 1,4539
n-Butyl ...	0,1	120	45	2 bis 12	84,7	$Sdp._9$: 80—81°; n_D^{20}: 1,4559
n-Hexyl ...	0,1	200	60	5 bis 12	85,3	$Sdp._9$: 106,5—107,0°; n_D^{20}: 1,4585
n-Dodecyl .	0,04	400	60	20 bis 25	87,1	Schmp.: 42—43°
Benzyl	0,1	150	60	—1 bis +2	88,0	Schmp.: 91—92°
1,6-Hexandi	0,04	200	80	—2 bis +2	80,4	Schmp.: 82—83°
2-Chloräthyl	0,04	100	20	—3 bis +6	75,3	$Sdp._9$: 81—82°; n_D^{20}: 1,4925
Äthylsulfobromid[17].	0,05	100	250	—1 bis +4	58,2	$Sdp._9$: 73—74°

Tabelle 4. Gehaltsbestimmungen von Alkylsulfochloriden mit Hilfe von Pyridin.

	Einwaage g	ccm 0,1 n $AgNO_3$	Entspr. % Sulfochlorid
Methylsulfochlorid	0,2063	17,71	98,34
Äthylsulfochlorid	0,2685	20,57	98,51
n-Butylsulfochlorid	0,2258	14,22	98,64
n-Hexylsulfochlorid	0,3110	16,83	99,94
n-Dodecylsulfochlorid	0,3474	12,69	98,19[18]
Benzylsulfochlorid	0,4875	24,86	97,23
1,6-Hexandisulfochlorid	0,2931	20,45	98,80
Äthylsulfobromid	0,3781	20,83	95,31

d) Darstellung von Merkaptanen.

Die dargestellten Alkylisothioharnstoff-p-toluolsulfonate konnten in der üblichen Weise zur Gewinnung von Merkaptanen verwendet werden (vgl. Tabelle 5).

[17] Identifiziert als Äthansulfamid, Schmp. 59 bis 60°.

[18] Mittelwert.

1,6-Hexandithiol. 23,2 g 1,6-Hexandiisothioharnstoff-p-toluolsulfonat (0,04 Mol) wurden mit einer Lösung von 9 g KOH (0,16 Mol) in 100 ccm Wasser 2 Stdn. im Ölbad von 130° am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, erkalten gelassen, mit Wasser verdünnt und mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Das Thiol wurde in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und der Äther abdestilliert. Bei der anschließenden Vakuumdestillation wurden 5,3 g 1,6-Hexandithiol ($Sdp._{12}$ 105,5 bis 106,0°) erhalten; n_D^{20} 1,5106.

Die in Tabelle 5 enthaltenen Merkaptane wurden analog dargestellt.

Tabelle 5. Darstellung von Merkaptanen aus Alkylisothioharnstoff-p-toluolsulfonaten.

Merkaptan	Einsatzmengen in Mol		Reaktions-		Ausbeute % d. Th.	Physikalische Konstanten
	Isothioharnstoff-p-toluolsulfonat	KOH oder NaOH	Zeit Stunden	Temp. °C		
Äthyl.....	0,13	0,3	1	106	78,2	$Sdp._{754}$: 34,5°
n-Butyl.....	0,25	0,4	3	80	84,2[19]	$Sdp._{752}$: 97—98°
n-Octyl.....	0,08	0,1	$1^1/_2$	104	85,5	$Sdp._{20}$: 88,5°; n_D^{20}: 1,4541
Cyclohexyl..	0,04	0,1	$1^1/_2$	79	24,0[19]	—
1,6-Hexandi.	0,04	0,16	2	103	88,4	$Sdp._{12}$: 105,5—106,0°; n_D^{20}: 1,5106

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß sich die p-Toluolsulfosäureester wesentlich besser als die bisher verwendeten Alkylierungsmittel zur Darstellung von Alkylisothioharnstoffsalzen eignen, da bei ihrer Anwendung alle bisherigen Schwierigkeiten bei der Gewinnung und Weiterverwendung der Isothioharnstoffsalze behoben werden. Eine Reihe der so erstmalig dargestellten Alkylisothioharnstoff-p-toluolsulfonate und deren Brauchbarkeit zur Gewinnung von Merkaptanen und definierten Alkylsulfohalogeniden wird beschrieben.

Die Gehaltsbestimmung von Sulfochloriden mit wasserhaltigen Basen wird erstmalig bei aliphatischen Sulfochloriden angewandt und ihre Genauigkeit aufgezeigt.

[19] In alkohol. Lösung.

Über die analytische Verwendung von Trithiokohlensäure.

2. Die Bestimmung des Zinks.

Von

W. Pilz.

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 23. Jan. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 14. Febr. 1952.)

a) Die Bestimmung des Zinks mit Schwefelwasserstoff.

Die Fällung des Zinks als ZnS ist analytisch sehr von Bedeutung. Bei Verwendung von H_2S treten eine Reihe von Schwierigkeiten und Besonderheiten auf. Deshalb ist die Zahl der darüber veröffentlichten Arbeiten auch sehr groß.

Für eine rasche und vollständige Ausfällung des ZnS in gut filtrierbarem Zustand ist eine Wasserstoffionenkonzentration von pH = 2 bis 3 am besten geeignet[1]. Bei kleineren pH-Werten treten Verzögerung und Unvollständigkeit der Fällung ein, während bei höheren Werten der Niederschlag schleimig und schlecht filtrierbar wird. Um eine Einhaltung dieser engen Grenzen zu ermöglichen, muß einerseits die Lösung stark verdünnt werden[2], anderseits hilft man sich durch Pufferung mit Salzen schwacher Säuren.

Eine 0,025 m $ZnCl_2$-Lösung, die keine größeren Mengen fremder Chloride enthalten darf, ist mit H_2S nicht mehr vollständig fällbar, wenn sie mehr als 1 ml 1 n HCl enthält[3]. Die höchste Konzentration an Schwefelsäure am Ende der Fällung darf 0,01 n sein[4].

Um eine geeignete Säurekonzentration einhalten zu können, verwendet man ein Gemisch von Alkali — oder Ammonsulfat — und -bi-

[1] *H. A. Fales* und *G. M. Ware*, J. Amer. chem. Soc. **41**, 487 (1919).

[2] *C. E. P. Jeffreys* und *E. H. Swift*, J. Amer. chem. Soc. **54**, 3219 (1932). — *C. Mayr*, Z. analyt. Chem. **92**, 166 (1933). — *J. N. Frers*, ibid. **95**, 1 (1933).

[3] *St. Urbasch*, Chemiker-Ztg. **46**, 125 (1922).

[4] *W. F. Hillebrand* und *G. E. F. Lundell*, Applied Inorganic Analysis. London. 1929. — *H. A. Bright*, Bur. Standard J. Res. **12**, 383 (1934).

sulfat zum Ansäuern der Lösung[5]. Auch organische Säuren werden häufig verwendet, wie z. B. Ameisensäure[6], Citronensäure[7], Monochloressigsäure[8], Benzolmonosulfosäure[9], Oxalsäure[10], Gallussäure[11] usw.

Es wurde gefunden, daß die Anwesenheit von Filterschleim während der Fällung auffallend stark reaktionsbeschleunigend wirkt[12]. Auch treten je nach Säuregehalt mehr oder weniger starke Induktionszeiten auf[13].

Zur gravimetrischen Bestimmung kommen ZnS, ZnO und $ZnSO_4$ in Betracht, während zur maßanalytischen Bestimmung die Verfahren von *Schaffer*[14], *Galetti*[15] und *Kolthoff*[16] in Frage kommen.

b) Die Bestimmung des Zinks mit T. T. Na.

Bei der Fällung des Zinks mit T. T. Na kommt es genau so wie bei der Fällung mit H_2S darauf an, die gegebenen pH-Grenzen einzuhalten. Von einer Salzzugabe zur Fällung kann in den meisten Fällen abgesehen werden, da mit dem Reagens genügend Alkali in die Fällungsflüssigkeit gelangt, wobei die durch Bildung von Alkali- bzw. Ammonsalzen der wendeten Säure bedingte Pufferwirkung entsteht.

Wegen der verhältnismäßig engen pH-Grenzen, die bei der Zinkfällung einzuhalten sind, muß bei dem Zusatz von freier Säure besonders sorgfältig verfahren werden. Dabei darf nicht vergessen werden, daß das Fällungsmittel selbst alkalisch reagiert. Wohl ist das Maß der Alkalität aus der Kennzahl[17] bekannt. Jedoch hat sich im Falle der Zinkfällung ein noch genaueres Verfahren der Säurezugabe als günstig erwiesen.

Man stellt fest, wieviel Milliliter der zu verwendenden Säure von der zur Fällung notwendigen Menge T. T. Na neutralisiert werden. Ist dieser Wert bekannt, so ist es möglich, beim Ansäuern der Zn-Lösung diese auf eine ganz bestimmte Azidität zu bringen, ohne eine Störung bei der Zugabe des Fällungsmittels befürchten zu müssen.

---

[5] *C. E. P. Jeffreys* und *E. H. Swift*, J. Amer. chem. Soc. **54**, 3219 (1932).
[6] *W. G. Waring*, J. Amer. chem. Soc. **26**, 24 (1904). — *G. C. Stone* und *W. G. Waring*, ibid. **29**, 262 (1907). — *W. Hampe*, Chemiker-Ztg. **9**, 543 (1885;) vgl. Z. analyt. Chem. **24**, 588 (1885).
[7] *F. Beilstein*, Ber. dtsch. chem. Ges. **11**, 1715 (1878).
[8] *P. v. Berg*, Z. analyt. Chem. **25**, 512 (1886).
[9] *H. Schillinger*, Chemiker-Ztg. **36**, 1352 (1912).
[10] *A. Carnot*, C. R. Acad. Sci. Paris **166**, 329 (1918).
[11] *E. A. Lewis*, Analyst **28**, 93 (1903).
[12] *J. N. Frers*, Z. analyt. Chem. **95**, 1 (1933).
[13] *St. Glixelli*, Z. anorg. allg. Chem. **55**, 297 (1907).
[14] *M. Schaffer*, Dinglers polytechn. J. **140**, 114 (1856).
[15] *M. Galetti*, Bull. Soc. chim. Paris [2] **2**, 83 (1864).
[16] *J. M. Kolthoff*, Chem. Weekbl. **24**, 203 (1927).
[17] *E. Gagliardi* und *W. Pilz*, Mh. Chem. **83**, 54 (1952).

Die bei der ZnS-Fällung mit H_2S beobachteten längeren Induktionszeiten[13], die auch bei der Fällung mit Thioformamid auftreten[18], fehlen beim Arbeiten mit T. T. Na. Während bei Verwendung von gasförmigem Schwefelwasserstoff die Induktionzeit mit abnehmendem pH stark ansteigt, tritt bei Verwendung von T. T. Na eine nennenswerte Fällungsverzögerung nur im pH-Bereich von 6 bis 8 auf. Dosiert man den Säurezusatz so, daß nach Zugabe von T. T. Na die Reaktionslösung genau neutral ist, tritt eine (unvollständige) Fällung erst nach Stunden auf. Unterhalb von pH = 5,5 und oberhalb von pH = 8 betrug die längste beobachtete Induktionszeit 3 Min.

Die Konsistenz der Niederschläge ist je nach dem pH der Reaktionslösung verschieden. Aus saurer Lösung gefälltes ZnS ist kristallin, feinkörnig und gut filtrierbar. Aus alkalischem Medium fällt grobflockiges, mitunter schleimiges Sulfid. Größere Säurekonzentrationen und längeres Kochen der Fällungslösung bewirken Peptisation des Niederschlages (was als eine Vorstufe zur Wiederauflösung angesehen werden kann). Das so erhaltene ZnS läuft durch einen Filtertiegel A 2. Ist in der Lösung aber gleichzeitig etwas Filterschleim vorhanden, resultiert ein gut filtrierbares Sulfid. Auch bei Fällung aus alkalischer Lösung verbessert Filterschleim die Filtrierbarkeit wesentlich.

Um eine quantitative Fällung von ZnS zu erreichen, sind 4 bis 5% mehr als die theoretisch berechnete Menge an T. T. Na notwendig. In der Praxis wird man mit einem größeren Überschuß arbeiten (zirka 30%), der nicht schadet. Die zu fällende Zinklösung darf bis zu 280 mg Zn in 100 ml enthalten.

Experimentelles.

1. Die Fällung aus salzsaurer Lösung.

Fällungsmittel war T. T. Na von KZ = 0,2/45. Die Abgleichung von T. T. Na und zu verwendender Säure geschieht dadurch, daß eine vorgelegte Menge der Säure bei zirka 90° C mit der zu prüfenden Lösung von T. T. Na gegen Methylorange titriert wird. Die orangerote Titerlösung entfärbt sich beim Zusammentreffen mit der Säure sofort unter Bildung von kolloidalem Schwefel. Sind 5 bis 6 Tropfen Indikator zugegen, ist der Umschlag gut sichtbar. Die verwendete HCl war 1 n; 20 ml T. T. Na verbrauchten 4 ml HCl.

Die *Zinklösung* wurde durch Auflösen einer Einwaage von $ZnCl_2$ in Aqua dest. hergestellt. Der Titer der Lösung wurde durch Fällung von $ZnNH_4PO_4$ und Auswaage von $Zn_2P_2O_7$, durch Fällung und Auswaage aus Anthranilat und elektrolytisch kontrolliert. Die Ergebnisse stimmten gut miteinander überein. Die Zinklösung hatte in 10 ml 70,11 mg Zn.

Filterschleim wurde durch Kochen von Filterpapier (*Schleicher* und *Schüll*, Nr. 597) in Aqua dest. hergestellt. Die *Fällung* wurde in folgender Weise vorgenommen: Die Zinklösung wurde verdünnt, mit einer gemessenen Menge

[18] Nach einer privaten Mitteilung von *E. Gagliardi* und *R. Pietsch*.

HCl (die, wie oben angegeben, gegen das Fällungsmittel eingestellt war) versetzt, nach Angabe mit etwas Filterschleim versetzt, bis zum beginnenden Blasenwerfen erhitzt und mit der bezeichneten Menge T. T. Na gefällt. Es wurde 2 bis 3 Min. gekocht, der Niederschlag kurz absetzen gelassen, auf Papier filtriert und das Filtrat auf Zn mit Kaliumcyanoferrat(II) geprüft. Eine erst nach 10 bis 20 Min. eintretende Trübung wurde hierbei negativ bewertet, da sie auch im Blindversuch erhalten wurde und wahrscheinlich aus Schwefel besteht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1. Fällung von Zn aus salzsaurer Lösung mit T. T. Na.

Zn mg	HCl 1 n ml[19]	T. T. Na ml	Fällvolumen ml	Filtrat			Bemerkung
				Aussehen	Probe[20]	Normalität (Säure)	
70,11	1,0	20	80	klar	—	—	—
70,11	1,5	20	80	klar	—	—	—
70,11	2,0	20	85	klar	—	0,015	—
70,11	2,0	20	85	trüb	+	0,015	ohne Filterschleim
70,11	2,5	20	90	klar	—	0,018	—
112,25	3,0	20	100	trüb	+	—	—
112,25	2,8	20	100	klar	—	0,020	—
112,25	2,9	20	100	klar	+	—	—

Es ist ersichtlich, daß maximal 2,8 ml 1 n HCl auf 100 ml Zinklösung zulässig sind, einer Säurenormalität des Filtrats von 0,02 n entsprechend, um eine quantitative Fällung zu erreichen. Unterläßt man den Zusatz von Filterschleim, tritt bereits bei Anwesenheit von 2 ml HCl so starke Peptisation ein, daß eine Filtration unmöglich wird. Die Zinklösung darf bis zu 3,2 n an KCl sein, bei höherer Salzkonzentration bleibt Zn in Lösung. Kocht man die Fällungslösung länger als 5 Min., so läuft das ZnS schon nach Zusatz von 2,1 ml HCl durch das Filter.

2. Fällung aus schwefelsaurer Lösung.

Säure: 1 n H_2SO_4; 4 ml H_2SO_4 = 20 ml T. T. Na.

Die *Zinklösung* wurde durch Auflösen einer Einwaage an $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$ p. A. in Aqua dest. hergestellt. Der Titer wurde, wie bei der Zinkchloridlösung angegeben, kontrolliert: 10 ml = 68,12 mg Zn.

Die *Fällung* wurde in derselben Weise vorgenommen wie bei der Abscheidung des Zn aus salzsaurer Lösung. Die Resultate waren ähnlich, so daß auf die Wiedergabe einer Tabelle verzichtet werden kann.

Ein Kolloidwerden von ZnS ist hier weniger zu befürchten als in salzsaurer Lösung. Peptisation tritt erst bei Zusatz von 2 ml H_2SO_4 (ohne Filterschleim) bzw. 2,9 ml H_2SO_4 (mit Filterschleim) auf. Die höchste zulässige Säurenormalität des Filtrats ist 0,02 n. Eine Konzentration bis zu 4,3 n an $(NH_4)_2SO_4$ stört nicht, wohl aber die Anwesenheit größerer Mengen von Chloriden. So ist die Fällung aus einer Lösung, die an NH_4Cl 0,5 n ist, nicht mehr vollständig.

[19] Die zur Neutralisation notwendige Menge nicht mitgerechnet.

[20] Probe mit $K_4[Fe(CN)_6]$ im angesäuerten Filtrat.

3. Fällung aus essigsaurer Lösung.

Säure: 13 n CH_3COOH.

Die *Zinklösung* wurde durch Lösen von $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2\,H_2O$ in Aqua dest. hergestellt. Der Titer wurde, wie bei der $ZnCl_2$-Lösung angegeben, kontrolliert: 10 ml = 58,38 mg Zn.

Die *Fällung* wurde analog der Abscheidung aus mineralsaurer Lösung vorgenommen. Es treten auch hier keine Besonderheiten auf. Die höchste zulässige Säurekonzentration des Filtrats ist 2,0 n. Die Fällungsflüssigkeit enthält stets kleine Mengen Alkaliazetat (aus der Essigsäure und dem T. T. Na stammend).

Verwendet man an Stelle von T. T. Na jedoch T. T. NH_4, ist die höchste zulässige Säurekonzentration des Filtrats 1,52 n. Dieser Befund ist wahrscheinlich auf eine Pufferwirkung des entstandenen CH_3COONH_4 zurückzuführen.

Die Anwesenheit von zusätzlichem Alkaliazetat wirkt sich ungünstig auf die Konsistenz des Niederschlages aus: je mehr Salz zugegen ist, desto schleimiger und schlechter filtrierbar wird das gefällte ZnS.

4. Fällung aus ammoniakalischer und alkalischer Lösung.

Zur *Fällung* wurden Zinksulfat-, -nitrat-, -chlorid- und -azetatlösungen verwendet. Ein Einfluß des Anions auf das Resultat der Fällung konnte nicht festgestellt werden.

Die Zinklösung wird mit Wasser auf etwa 100 ml verdünnt und mit starker NH_3- bzw. NaOH-Lösung versetzt, bis sich der zunächst ausfallende Niederschlag wieder löst. Nach Zugabe von etwas Filterschleim wird mit T. T. Na gefällt. Es genügt ein Erwärmen bis zirka 80° C. Dann wird sofort auf Papier filtriert. Zur Filtration von 150 mg ZnS sind 8 bis 10 Min. notwendig. Auch ein großer Überschuß an NaOH oder NH_3 schadet nicht. Die längste hierbei beobachtete Induktionszeit beträgt 3 Min.

Zur Bestimmung des ZnS wurde in allen 4 Fällen das Filter samt Niederschlag bei möglichst niedriger Temp. verascht und dann bei 1000° zu ZnO verglüht, das ausgewogen wurde.

Tabelle 2. Beleganalysen: Fällung des Zn mit T. T. Na aus mineralsaurer, essigsaurer und alkalischer Lösung

Gegeben Zn mg	Gefunden Zn mg	Fehler mg	Fehler %	Bemerkung Fällungsbedingung
112,6	112,8	+ 0,2	+ 0,17	HCl
121,1	121,4	+ 0,3	+ 0,20	HCl
61,0	60,9	— 0,1	— 0,16	H_2SO_4
208,0	208,0	0,0	0,00	H_2SO_4
195,2	195,0	— 0,2	— 0,10	CH_3COOH
231,5	231,5	0,0	0,00	CH_3COOH
162,0	162,2	+ 0,2	+ 0,13	NaOH
260,0	259,5	— 0,5	— 0,20	NaOH
77,9	77,8	— 0,1	— 0,13	NH_3
244,0	244,0	0,0	0,00	NH_3

5. *Maßanalytische Bestimmung des gefällten ZnS.*

Die einzige direkte maßanalytische Bestimmung des Zinks, die ohne Tüpfeln ausgeführt werden kann, wurde von *W. H. Cone* und *L. C. Cady*[21] angegeben. Die Methode wurde von *Kolthoff*[16] verbessert.

Die schwefelsaure Zinklösung, die $(NH_4)_2SO_4$ enthalten soll, wird mit $K_4[Fe(CN)_6]$, das noch 150 mg $K_3[Fe(CN)_6]$ im Liter enthält, gegen Diphenylamin (als Redoxindikator) bei 50 bis 60° titriert. Bei richtiger Ausführung tritt ein Farbumschlag von blau bzw. violett nach hellgrün ein. Der Umschlag ist bei der angegebenen Temperatur sehr scharf.

Um diese Methode auf das gefällte ZnS anzuwenden, wurde dieses mit heißer, zirka 2 n Schwefelsäure vom Filter gelöst. Die Lösung war von anwesendem Schwefel trüb. Eine Titration schlug, obwohl alle Bedingungen genauest eingehalten wurden, fehl. Schon die ersten Tropfen der Titerlösung bewirkten die charakteristische hellgrüne Färbung, die erst am Umschlagspunkt auftreten sollte.

Dieser Befund wurde auf die Anwesenheit kleiner Mengen von H_2S in der Zinklösung zurückgeführt. Deshalb wurde vor der Titration kräftig gekocht. Wenn das Sieden der Lösung auf 20 Min. ausgedehnt wurde[22], färbte sich zwar die Zn-Lösung auf Titerzugabe blauviolett, jedoch war ein Umschlag nicht festzustellen.

Dieses Verhalten kann nur durch das Entstehen niedriger Oxydationsstufen des Schwefels erklärt werden[23]. Tatsächlich gelangt man zu befriedigenden Ergebnissen, wenn man die zu titrierende Lösung vorher mit einigen Millilitern kalt gesättigtem Bromwasser versetzt und dann 5 Min. stark kocht[24]. Auf diese Weise läßt sich das ZnS rasch und sicher bestimmen.

Tabelle 3. Beleganalysen: Maßanalytische Bestimmung des mit T. T. Na gefällten ZnS.

Zn gegeben mg	Zn gefunden mg	Fehler mg	Fehler %
158,5	158,6	+ 0,1	+ 0,06
76,5	76,5	0,0	0,00
98,3	98,6	+ 0,3	+ 0,31
140,9	140,6	— 0,3	— 0,23
238,8	238,3	— 0,5	— 0,21

Lösungen. $K_4[Fe(CN)_6]$-Lösung: Man löst soviel des käuflichen Salzes in Aqua dest., daß eine zirka 0,3 n Lösung entsteht. Dazu fügt man noch pro 1000 ml 150 mg $K_3[Fe(CN)_6]$.

Zur Einstellung bedient man sich einer $ZnSO_4$-Lösung, deren Titer gravimetrisch bestimmt wurde. Zur Kontrolle scheidet man aus einer bestimmten Menge der Zn-Lösung Zn elektrolytisch ab und bringt met. Zn zur Auswaage

[21] *W. H. Cone* und *L. C. Cady*, J. Amer. chem. Soc. 49, 356 (1927).

[22] In der Zn-Lösung war kein H_2S mehr nachweisbar.

[23] *W. Boller*, Diss. Zürich, S. 32 (1915), durch *Treadwell*, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, Bd. II, S. 524. 1943.

[24] Darüber wird demnächst ausführlich berichtet werden.

(Kontrolle des Zn-Titers). Dieses Zink löst man mit zirka 2 n heißer Schwefelsäure von der Elektrode ab und titriert die entstandene $ZnSO_4$-Lösung nach Zusatz von einigen Gramm Ammonsulfat mit dem $K_4[Fe(CN)_6]$-Titer [Kontrolle des Kaliumcyanoferrat(II)-Titers].

Es ist darauf zu achten, daß das Volumen der zu titrierenden Lösung annähernd gleich groß dem Volumen der später zu bestimmenden Zinklösungen ist.

Indikator: 1%ige Lösung von Diphenylamin in konz. Schwefelsäure. Für eine Bestimmung verwendet man 5 Tropfen.

6. Arbeitsvorschrift.

Man neutralisiert die zu bestimmende Zinklösung, die nicht zu stark sauer sein soll, mit Ammoniak gegen Methylorange (oder bis eine bleibende Fällung auftritt) und versetzt mit Säure bis zu den angegebenen Grenzen. (Man beachte die alkalische Reaktion des Fällungsmittels!) Nach Zusatz von Filterschleim fällt man mit T. T. Na, erwärmt, läßt einige Min. kochen und filtriert nach kurzem Absitzen. Es ist ohne Einfluß auf die Bestimmung, ob man das Fällungsmittel zur kalten oder zur bereits erwärmten Lösung fügt. Arbeitet man in saurer Lösung, ist die Fällung beendet, wenn die anfänglich gelbe Lösung farblos geworden ist. Bei Fällung in alkalischer Lösung erwärmt man nur einige Min. auf zirka 80°. Das Filtrat muß gelb gefärbt sein (vom Überschuß des Fällungsmittels), sonst war zuwenig T. T. Na anwesend. Der Niederschlag wird in allen Fällen mit einer 0,1 n warmen Lösung von $(NH_4)_2SO_4$ gewaschen.

Zur gravimetrischen Bestimmung bringt man Filter samt Niederschlag in einen Porzellantiegel, verascht bei möglichst niedriger Temperatur und verglüht schließlich bei 1000°; ausgewogen wird ZnO.

Zur maßanalytischen Bestimmung löst man das ZnS mit zirka 2 n heißer Schwefelsäure vom Filter, gibt 3 bis 5 g Ammoniumsulfat zu und kocht unter Zusatz von einigen Millilitern Bromwasser, bis alles Br sicher vertrieben ist, was zirka 5 Min. dauert. Dann versetzt man mit 5 Tropfen Diphenylamin-Indikator und titriert bei 50 bis 60°, wie bei *Kolthoff* angegeben ist.

Zusammenfassung.

Als zweites Glied in der Reihe der Untersuchungen über die Fällbarkeit von Schwermetallionen mit Trithiokohlensäure wird die Fällung des Zinks beschrieben. Die Einstellung einer günstigen Wasserstoffionenkonzentration gelingt leichter als bei Verwendung von Schwefelwasserstoff. Als maximale Säurenormalität des Filtrats sind zulässig: bei HCl 0,02 n, bei H_2SO_4 0,02 n, bei CH_3COOH 2,0 n. Bei Fällung in alkalischer Lösung schadet weder ein großer Überschuß an NaOH, noch ein solcher an NH_3. Die erhaltenen Niederschläge sind, sofern sie in Gegenwart von Filterschleim gefällt wurden, gut bis mittelmäßig filtrierbar und auswaschbar. Die Möglichkeit einer maßanalytischen Bestimmung des gefällten ZnS wird untersucht. Eine Arbeitsvorschrift wird mitgeteilt, Beleganalysen werden beigebracht.

Kolorimetrischer Nachweis von Holunderbeerfarbstoff im Wein.

Von

F. Wobisch und J. Schneyder.

Aus der Landwirtschaftlich-chemischen Bundes-Versuchsanstalt Wien.

(Eingelangt am 5. Febr. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 14. Febr. 1952.)

Der Nachweis einer Auffärbung von Wein mit Teerfarbstoffen bereitet keine Schwierigkeiten; auch den Zusatz von Heidelbeersaft kann man mit Hilfe der *Plahl*schen Reaktion[1] unschwer feststellen. Das Problem des Nachweises einer Auffärbung mit dem Safte der Holunderbeeren (Sambucus nigra, „Schwarzer Holler"), die, zwar gleichfalls verboten, zur Farbverstärkung hellfärbigen Rotweines aber beliebt ist, wurde dagegen noch nicht zufriedenstellend gelöst, da es trotz Versuchen[2] bisher nicht gelang, ein analytisch einfaches, für die Lebensmittelkontrolle geeignetes Verfahren zu finden.

Holunderbeeren sind so farbkräftig, daß schon ein geringer Zusatz davon genügt, dem Wein die Farbe des Rotweines zu geben. Diese Überlegung ließ uns Versuche, etwa aus Veränderungen der chemischen Zusammensetzung des Weines auf einen Holundersaftzusatz zu schließen, zumal bei der Variationsbreite in der chemischen Zusammensetzung der Traubenweine, völlig aussichtslos erscheinen.

Wir waren daher bestrebt, den Nachweis auf ein unterschiedliches Verhalten der Farbstoffe des Rotweines und des Holundersaftes gegenüber Reagenzien zu gründen.

Man hat das „Verhalten natürlicher roter Pflanzenfarbstoffe gegen Reagenzien" zwar tabellarisch zusammengestellt, muß aber im Hinblick auf die große Ähnlichkeit in ihrem Verhalten zugeben, daß man nur selten in der Lage sein wird, die einzelnen Farbstoffe sicher zu erkennen[3].

---

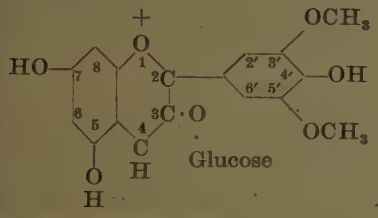
[1] *W. Plahl*, Z. analyt. Chem. **15**, 262 (1908).

[2] Vgl. *E. Waser, H. Mohler* und *F. Almasy*, Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. **28**, 243 (1932).

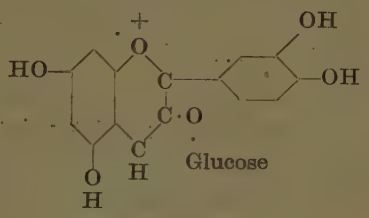
[3] Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/2, S. 1182—1186.

Bekannt ist weiters, daß auch den Absorptionsspektren der natürlichen Farbstoffe der Fruchtsäfte vor allem in Gemischen kein besonderer diagnostischer Wert beizumessen ist[4].

Der Hauptbestandteil sowohl des Rotweinfarbstoffes (Önin) als auch des Farbstoffes der Holunderbeere (Chrysanthemin) gehören zur Gruppe der Anthocyane; sie unterscheiden sich in ihrer Molekülstruktur lediglich durch die Substituenten des mit dem Benzopyryliumteil verbundenen Phenolkernes: Beim Önin ist es ein Dimethyläther des Pyrogallols von der Konfiguration der Syringasäure, beim Chrysanthemin ist es Brenzkatechin[5].



Önin



Chrysanthemin

Boeseken und Mitarbeiter[6] haben in einer Reihe von Arbeiten den Einfluß von Hydroxylverbindungen auf das Leitvermögen der Borsäure studiert und unter anderem auch das Verhalten der mehrwertigen Phenole untersucht; von den drei Dioxybenzolen verleiht nur das Brenzkatechin der Borsäure ein stark erhöhtes Leitvermögen, von den dreiwertigen Phenolen das Pyrogallol. Man nimmt an, daß diese Wirkung (die Wasserstoffionenkonzentration der Borsäure wird z. B. nach unseren Versuchen durch Brenzkatechin in 0,1 mol. Lösung um nahezu 2 Zehnerpotenzen erhöht) darauf beruht, daß durch die benachbarten Hydroxylgruppen eine Komplexbildung ermöglicht wird.

Bei unseren Farbstoffen fällt auf, daß wohl die Brenzkatechinkomponente des Chrysanthemins zwei Hydroxylgruppen enthält, der Syringasäurerest des Önins jedoch nur eine.

Wir haben die Farbänderungen der beiden Farbstoffe bei verschiedenen pH-Werten beobachtet; die Farbe geht mit steigenden pH-Werten von Rot über Violett in Blau über. Dieser Übergang vollzieht sich beim Rotwein bei etwas höheren pH-Werten als beim Holundersaft; bei pH 9,23 ist bei beiden ein reines Blau erreicht. Ein wesentlich anderes Bild ergibt sich jedoch bei Verwendung einer Pufferlösung, die wohl auf den gleichen pH-Wert eingestellt, jedoch unter Verwendung von

[4] Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/2, S. 205.

[5] *P. Karrer*, Lehrbuch der organischen Chemie, S. 595. Aufl. 1948.

[6] *J. Boeseken* und *A. van Rossem*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **30**, 392 (1911); Ref. Chem. Zbl. **1912 I**, 877.

Borsäure hergestellt ist: Der Rotwein zeigt kaum eine merkliche Veränderung gegenüber dem mit der früheren (gleichfalls auf pH 9,23 eingestellten) Pufferlösung erreichten Farbton, der mit Holundersaft gefärbte Wein hingegen behält seine rote Farbe!

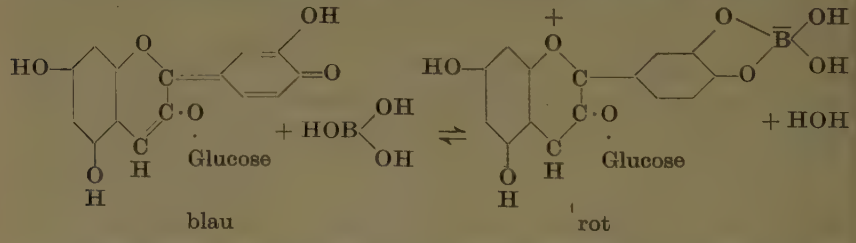
Man wäre versucht zu sagen, daß durch die Boratpufferlösung eine Umkehrung (Inversion) der Färbung gegenüber der gewöhnlichen (ohne Borsäure hergestellten) pH 9,23-Pufferlösung stattfindet.

Tabelle 1.

	Mit Glycinpuffer pH 9,23	Mit Boratpuffer pH 9,23
Rotwein	blau	blau
Durch Holundersaft rotgefärbter Wein	blau	rot

Die rote Färbung bleibt selbst bei einem pH-Wert von 11,0, soferne Boratpuffer verwendet wird, bestehen!

Wir glauben, diese Erscheinung damit erklären zu können, daß die im großen Überschuß vorhandene Borsäure durch Bindung der beiden in 3′,4′-Stellung befindlichen, benachbarten Hydroxylgruppen das chemische Gleichgewicht zu ungunsten der Farbstoffbase verschiebt.



Der Nachweis benachbarter freier Hydroxylgruppen der Anthocyane verschiedener Fruchtsäfte, im besonderen der der sogenannten Direktträgertrauben, mit Hilfe dieser Methode ist im Gange.

Experimenteller Teil.

Reagenzien.

Glycin-Pufferlösung (pH 9,23). 6,184 g Glykokoll + 4,82 g Natriumchlorid + 17,6 ml n-NaOH im Liter.

Borat-Pufferlösung (pH 9,23). 12,404 g Borsäure + 100 ml n-NaOH im Liter.

Zu je 1 ml des auf Holunderbeerfarbstoff zu untersuchenden Weines werden 10 ml der Glycin-Pufferlösung bzw. 10 ml der Borat-Pufferlösung zugesetzt. (Die Lösung nimmt dabei einen pH-Wert von etwa 8,6 bzw. 8,75 an.)

Die entstandene Färbung wird am besten in einem lichtelektrischen Kolorimeter, das die Extinktionswerte abzulesen gestattet (Fa. Dr. *B. Lange*),

unter Verwendung eines Rotfilters (in unserem Falle das Jenaer Farbfilterglas RG 2, durchlässig oberhalb 625 mμ) nach etwa 15 Min. gemessen. (Nach längerer Zeit verändert sich die rote Färbung der Boratpufferlösung.) Das Extinktionsverhältnis Glycin-Pufferlösung : Borat-Pufferlösung beträgt unter diesen Bedingungen bei Rotweinen etwa 1,05; bei mit Holunderbeersaft gefärbten Weißweinen etwa 1,9. Ein Extinktionsverhältnis $\frac{E \text{ Glycinpuffer}}{E \text{ Boratpuffer}} > 1{,}15$ läßt mit Sicherheit auf einen Zusatz von Holunderbeerfarbstoff oder eines Pflanzenfarbstoffes schließen, der Cyanidin oder Delphinidin mit wenigstens zwei benachbarten freien Hydroxylgruppen enthält.

Mangels eines Kolorimeters kann die Farbänderung der Borat-Pufferlösung durch Holunderbeerfarbstoff enthaltenden Wein recht gut auch mit dem Auge beobachtet werden.

Zusammenfassung.

Es wird das verschiedene Verhalten der Anthocyane des Rotweines und der Holunderbeeren gegen Borat-Pufferlösung festgestellt, das zum Nachweis von Holunderbeersaft im Wein verwendet werden kann.

Einfache Emaniermethode zur Herstellung reinster Radioblei- und Radiowismutlösungen.

Von

E. Broda, H. Fabitschowitz und **T. Schönfeld.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 13. Febr. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 28. Febr. 1952.)

Eine einfache Emaniermethode ist zur Herstellung hochverdünnter, überaus reiner Blei- und Wismutlösungen verwendet worden[1]. Ein in

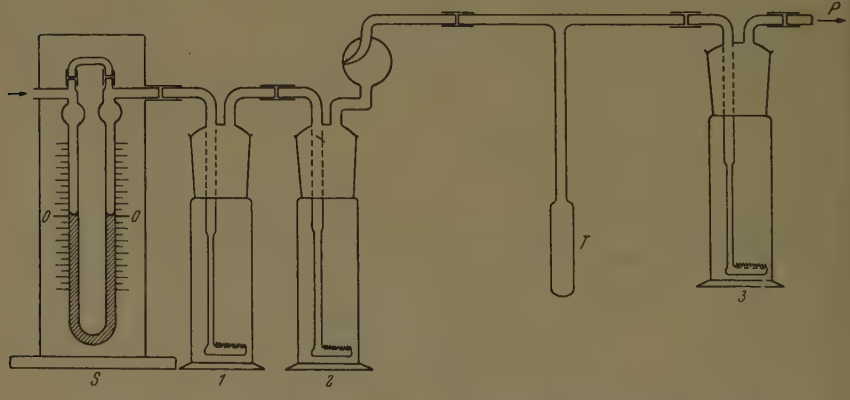


Abb. 1. Anordnung zur Herstellung reinster Radioblei- und Radiowismutlösungen.

S = Strömungsmesser	2 = Vorratsflasche	T = Überlaufgefäß
1 = Vorschaltflasche	3 = Auffangflasche	P = zur Wasserstrahlpumpe

der Vorschaltflasche 1 (Abb. 1) mit Wasserdampf gesättigter Luftstrom wird mit Hilfe einer Glasfritte durch die Vorratsflasche 2 gesaugt, die konzentrierte Thoriumnitratlösung enthält. Der mit der Thoriumemana-

[1] *T. Schönfeld* und *E. Broda*, Mikrochem. **36/37**, 537 (1951); Mh. Chem. **81**, 1153 (1950).

tion (Thoron Tn; Halbwertszeit $\tau = 54{,}5$ Sek.) beladene Luftstrom wird schließlich wieder mit Hilfe einer Fritte durch eine Auffangflasche 3 gesaugt. In der Flüssigkeit in dieser Flasche stellt sich eine stationäre Tn-Konzentration ein. Das Tn zerfällt dort unter Bildung von Thorium B (ThB = ^{212}Pb; $\tau = 10{,}6$ Stdn.) und Thorium C (ThC = ^{212}Bi; $\tau = 1$ Std). Die Lösung enthält sonst grundsätzlich keinerlei Fremdstoffe. Sie eignet sich daher besonders zum Studium des Verhaltens hochverdünnter Elektrolytlösungen. Wir haben nun die Bedingungen zur Herstellung solcher Lösungen hoher Aktivität näher untersucht.

Bei den hier beschriebenen Versuchen wurde die Auffangflasche zur Unterdrückung der Bleiadsorption an den Wänden mit n/10 HCl gefüllt. Die jeweils in ihr enthaltene Aktivität wurde bestimmt, indem der ThB-Lösung nachträglich 13 mg Bleinitrat zugesetzt, die Salzsäure mit Natriumazetat abgestumpft, Kaliumchromat zugefügt, aufgekocht und die Fällung des Bleichromats durch NH_3-Zusatz vervollständigt wurde. Nach Erkalten wurde durch eine besonders konstruierte Nutsche[2] filtriert. Schließlich wurde nach Einstellung des radioaktiven Gleichgewichtes ThB/ThC — also nach einigen Stunden — die Intensität der β-Strahlung mit dem *Geiger*-Zählrohr gemessen. Das Zählrohr spricht auf die weiche Strahlung des ThB nur in geringem Maß an; gemessen wird in der Hauptsache die harte β-Strahlung, die wegen der Verzweigung der Thoriumreihe an dieser Stelle alternativ entweder vom ThC direkt oder von seiner Tochter ThC′ ausgesendet wird; es entspricht also jedem zerfallenen ThB-Atom effektiv ein β-Strahl.

Es wurde experimentell gefunden, daß die erhaltene Aktivität gemäß Abb. 2 von der Strömungsgeschwindigkeit abhängt. Die Aktivität läßt sich aber unter gewissen vereinfachenden Voraussetzungen auch unabhängig rechnerisch abschätzen. Diese Annahmen sind insbesondere, daß statt der Löslichkeit des Tn in der Nitratlösung (Flasche 2) die bekannte Löslichkeit in Wasser[3] eingesetzt wird, und daß sich das Lösungsgleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Gas in den Flaschen 2 und 3 tatsächlich einstellt.

Offenbar muß die je Zeiteinheit aus dem Th gebildete Tn-Menge im stationären Zustand gleich sein der Summe der in der Th-Lösung je Zeiteinheit zerfallenden Tn-Menge und der aus ihr durch den Gasstrom je Zeiteinheit entfernten Tn-Menge, also

$$A\,\lambda_{\mathrm{Th}} = B'\,\lambda_{\mathrm{Tn}} + b'. \qquad (1)$$

A = vorhandene Atomzahl Th, B = vorhandene Atomzahl Tn, B' = in der Vorratsflasche vorhandene Atomzahl Tn, λ_{Th} bzw. λ_{Tn} = Zerfalls-

[2] *S. Neumann*, Dissertation, in Vorbereitung. — *P. Schnitzel*, Dissertation, in Vorbereitung.

[3] *S. Meyer*, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa **122**, 1281 (1913). — Siehe auch *F. Kofler*, Mh. Chem. **34**, 389 (1913).

konstanten von Th bzw. Tn ($1{,}58 \cdot 10^{-18}$ bzw. $1{,}27 \cdot 10^{-2}$ sec.$^{-1}$), b' = je Sek. aus der Vorratsflasche entweichende Atomzahl Tn, V_{LV} = Volumen der Vorratslösung, V_{LA} = Volumen der Lösung in der Auffangflasche, v_g = je Sek. durchtretendes Gasvolumen, γ = Verteilungskoeffizient zwischen Lösungs- und Gasphase (0,24 bei 20° C)]. Der Wert von B ergibt sich aus der Tatsache des radioaktiven Gleichgewichtes zu

$$B = A\,\lambda_{Th}/\lambda_{Tn}. \tag{2}$$

Von der pro Sek. entweichenden Menge b' erreicht wegen des Zerfalls im toten Volumen V_t zwischen den beiden Flaschen nur die Teilmenge $b'\,e^{-V_t\,\lambda_{Tn}/v_g}$ die Auffangflasche. Für den stationären Zustand in dieser Flasche ergibt sich analog zu (1)

$$b'\,e^{-V_t\,\lambda_{Tn}/v_g} = B''\,\lambda_{Tn} + b'', \tag{3}$$

wenn B'' die in der Auffangflasche befindliche Tn-Menge und b'' die aus ihr pro Sek. entweichende Tn-Menge ist. B'' ist die zu berechnende Größe.

Dazu müssen die Werte von b' und b'' gefunden werden. Das kann auf Grund des im stationären Zustande bestehenden Verteilungsgleichgewichtes geschehen. Offenbar gilt

$$B'/b' = \gamma\,V_{LV}/v_g. \tag{4}$$

Aus (1) und (4) erhält man

$$b' = A\,\lambda_{Th}\,v_g/(v_g + \gamma\,V_{LV}\,\lambda_{Tn}). \tag{5}$$

Analog zu (4) gilt

$$B''/b'' = \gamma\,V_{LA}/v_g \tag{6}$$

und daher

$$b'' = B''\,v_g/\gamma\,V_{LA}. \tag{7}$$

Aus (3), (5) und (7) folgt dann

$$A\,\lambda_{Th}\,v_g/(v_g + \gamma\,V_{LV}\,\lambda_{Tn})\,e^{-V_t\,\lambda_{Tn}/v_g} = B''\,\lambda_{Tn} + B''\,v_g/\gamma\,V_{LA} \tag{8}$$

oder

$$B'' = [A\,\lambda_{Th}\,v_g\,\gamma\,V_{LA}/(v_g + \gamma\,V_{LV}\,\lambda_{Tn})\,(v_g + \gamma\,V_{LA}\,\lambda_{Tn})]\,e^{-V_t\,\lambda_{Tn}/v_g}. \tag{9}$$

Die zu messende Stoßzahl Y des Tn pro Min. in Flasche 3 ist

$$Y = 60\,\varepsilon\,B''\,\lambda_{Tn}, \tag{10}$$

wobei ε die Zählausbeute ist. Da das ThB mit dem Tn in Flasche 3 nach Ablauf mehrerer Halbwertszeiten des ThB im radioaktiven Gleichgewicht steht, gilt Ausdruck (10) dann auch für dieses.

Bei unseren Versuchen betrug $A = 1{,}17 \cdot 10^{23}$, $V_{LV} = 145$ ccm, $V_t = 145$ ccm und $V_{LA} = 150$ ccm. Die Zählausbeute ε in der verwendeten Anordnung Bleichromat/Zählrohr betrug 1,2%. Sie wurde bestimmt, indem das Radioblei aus einem Teil der Vorratslösung direkt

als Sulfid ausgefällt, in Chromat verwandelt und die Aktivität P in der gleichen Anordnung gemessen wurde. Dann gilt

$$P = 60\,\varepsilon\,A\,\lambda_{\mathrm{Th}}, \qquad (11)$$

da das Radioblei im Gleichgewicht mit dem Th steht. Da dessen Aktivität bekannt ist, kann ε aus dem experimentellen Wert von P (135000) berechnet werden.

In Abb. 2 ist neben der experimentellen auch die berechnete Kurve in Absolutwerten aufgetragen. Die größenordnungsmäßige Übereinstimmung, besonders in der Lage des Maximums, ist in Anbetracht der

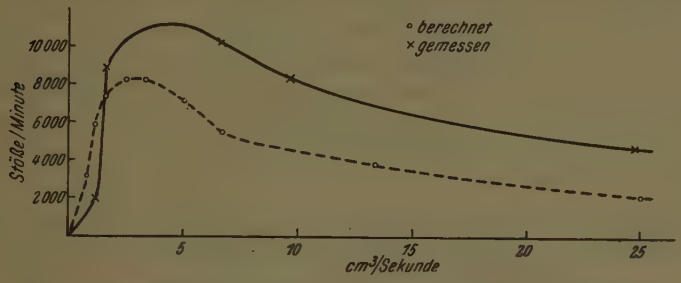


Abb. 2. Abhängigkeit der Ausbeute von der Strömungsgeschwindigkeit.

Grobheit der Annahmen nicht unbefriedigend. Auffallend ist, daß die experimentellen Werte bei höheren Geschwindigkeiten durchwegs zu hoch liegen.

Eine ganz bedeutend verbesserte Ausbeute erhält man, wenn man die Vorratsflasche auf erhöhter Temperatur hält, selbst wenn man die verbesserte Löslichkeit des Th nicht ausnützt. (Übrigens ist der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit des Th-Nitrats nicht groß[4, 5].) So ergab sich in einem Versuch mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 7 ccm sec.$^{-1}$ bei etwa 50° C eine auf das 2,5fache gesteigerte Aktivität. Das ist also etwa ein Fünftel der Gesamtaktivität des überhaupt vorhandenen Thorons. Die sehr große Steigerung erklärt sich teilweise aus der hohen Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit[3] des Tn in der Vorratsflasche ($\gamma_{50} = 0{,}12$), teilweise aber dadurch, daß die Geschwindigkeit des heißen Gasstroms zwischen der (ebenfalls erwärmten) Vorschaltflasche und der Vorratsflasche größer ist als die des sich abkühlenden Stroms zwischen der letzteren und der Auffangflasche.

Auf Grund der Beziehung (10) läßt sich abschätzen, daß durch zweckmäßig entwickelte Versuchsbedingungen (Verwendung einer fast kochen-

[4] *P. Misciatelli*, Gazz. chim. ital. **60**, 833 (1930).

[5] *W. L. Marshall, J. S. Gill* und *C. H. Secoy*, J. Amer. chem. Soc. **73**, 991 (1951).

den gesättigten Th-Lösung in der Vorratsflasche, Vergrößerung von Vorratsflasche und Auffangflasche auf das Fünffache, Eiskühlung der Auffangflasche, Verkleinerung des toten Volumens auf ein Drittel, Verwendung einer Zählanordnung von 10% Ausbeute) im Bedarfsfall eine Aktivität von mindestens $2 \cdot 10^6$ Stößen pro Min. erhalten werden könnte, ohne noch den Effekt zu berücksichtigen, der sich aus der erwähnten Gasverlangsamung ergibt. $2 \cdot 10^6$ würde etwa einem Drittel der gesamten Gleichgewichtsaktivität des Tn oder ThB entsprechen.

Noch größere Aktivitäten wären zu erwarten, wenn man nicht aus der Lösung des Th, sondern aus der unmittelbaren Muttersubstanz des Tn, des ThX ($\tau = 3{,}64$ Tage) emaniert. ThX, ein Radiumisotop, läßt sich nämlich nach Zusatz von Bariumträger durch Fällen des Thorium mit Ammoniak und anschließendes Fällen von Barium und Radium im Filtrat als Karbonat auch aus sehr großen Mengen Th-Lösung leicht und schnell abtrennen. Es kann dann in gelöstem Zustand in eine Emanierflasche von sehr kleinem Volumen eingefüllt werden.

Wir danken der Österreichischen Akademie der Wissenschaften für die Gewährung von Mitteln aus der *Treitl*-Stiftung zum Bau des Zählgerätes.

Über die Fällbarkeit des Iridiums und Rhodiums und eine Trennung Palladium—Iridium mit Thioformamid.

Von

E. Gagliardi und R. Pietsch.

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 2. Jan. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jan. 1952.)

Als weiterer Beitrag zur Kenntnis der Sulfidfällungen mit Thioformamid in der Platinreihe soll über die Abscheidung des Iridiums und Rhodiums sowie über eine Möglichkeit sulfidischer Trennung des Palladiums vom Iridium berichtet werden.

A. Fällbarkeit des Iridium- bzw. Rhodiumsulfids.

Zur Fällung des Iridiums als Sulfid wird in der Literatur wenig erwähnt. Ir sei zwar durch H_2S in saurer Lösung fällbar, allerdings nach vorangehender Reduktion und längerer Zeit[1]. *Claus* berichtet über eine Reduktion unter Schwefelausscheidung[2], die von sehr wenig Sulfidfällung begleitet ist. Bessere Resultate als durch Fällung aus saurer Lösung mit H_2S soll man durch Zusatz von Na_2S und nachheriges Ansäuern bekommen[1]. Rein werden Ir_2S_3 und IrS_2 nicht mit H_2S, sondern nach anderen Methoden erhalten[3].

In die gleiche Richtung weist auch eine Angabe von *F. Mylius* und *A. Mazucchelli*[4], wonach die Reduktionsgeschwindigkeit bei H_2S-Einleiten in der Reihenfolge Pd—Ru—Pt—Rh—Os—Ir abnimmt, also beim Ir am geringsten ist. Eine ähnliche Angabe über die Beständigkeit der Edelmetallsulfide ihren Lösungen gegenüber[5] besagt, daß Iridium-

[1] *F. P. Treadwell* und *W. D. Treadwell*, Lehrbuch der analytischen Chemie, Bd. I, S. 556.

[2] *C. Claus*, Ein Beitrag zur Chemie der Platinmetalle. Festschr. Univ. Kasan, S. 27.

[3] *Gmelin*, Handbuch der anorganischen Chemie, Syst. 67, S. 76.

[4] Z. anorg. allg. Chem. **89**, 18 (1918).

[5] Chem. Abstr. **1949**, 7362.

sulfid von allen Edelmetallsulfiden das unbeständigste ist, in die Salzlösung eines anderen Edelmetalles gegeben, dieses als Sulfid niederschlägt und selbst in Lösung geht. Es zeigt sich also, daß die Fällung von Ir als Sulfid auf jeden Fall weit schwieriger durchzuführen sein wird als etwa die von Pd oder Pt, die den Anfang bzw. die Mitte der erwähnten Fällungsreihe bilden.

Experimenteller Teil.

Herstellung und Titer der Ir-Lösung. Das metallisch kompakte Ir wurde in einer Zinkschmelze, die sich unter einer Schicht von geschmolzenem KCl + NaCl befand, in Lösung gebracht. Der erstarrte Zinkregulus wird in HCl gelöst. Das fein verteilte Ir wird mit HCl gewaschen und getrocknet, dann in NaOH—$NaClO_3$ geschmolzen und so in säurelösliches Oxyd übergeführt. Nach Zusatz von HCl färbt sich die Lösung blau bis grün. Die Titerstellung erfolgte nach *R. Gilchrist*[6].

Fällungen. Zunächst wurden Versuche in salz- und in schwefelsaurem Medium bei verschiedenen Normalitäten gemacht. Eine quantitative Fällung war dabei nicht zu erreichen. Im Filtrat, das licht- bis dunkelgelb gefärbt war, konnte immer Ir nachgewiesen werden. Es zeigte sich ein starker Einfluß von Säurekonzentration, Menge und Einwirkungszeit des Fällungsmittels auf die Ausfällung. Im folgenden wurde genau festgestellt, inwieweit diese Faktoren zu einer möglichst quantitativen Ausbeute an Iridiumsulfid beitragen. Stets wurden 22,8 mg Ir als Chlorid in 100 ml Lösung verwendet. Schon beim Zusatz der ersten Tropfen Thioformamid hellt sich die dunkelbraune Lösung auf, wird klar und fast farblos, danach grünlich, trübt sich langsam und es fällt ein brauner Niederschlag. Nach Filtration auf Blaubandfilter wird dieser mit heißem H_2O gewaschen, im Porzellantiegel getrocknet, danach mit gesättigter NH_4Cl-Lösung durchtränkt, um nicht ein Verpuffen des durch Abrösten des Sulfids entstandenen Oxyds mit Filterkohle befürchten zu müssen, vorsichtig verascht, im H_2-Strom bis zur Konstanz geglüht und als Metall ausgewogen.

Auch durch Anwendung eines Rührwerkes während der Fällung oder durch Zugabe von $HgCl_2$ wurde erfolglos versucht, die Fällung quantitativ zu gestalten.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß für eine möglichst vollständige Fällung folgende Punkte günstig sind: 1. größerer Überschuß und lange Einwirkungszeit des Fällungsmittels und 2. höhere Salzsäurekonzentration. Eine Versuchsreihe, die diesen Bedingungen entgegenkommt und nur die Einwirkungszeit variiert, wurde angesetzt. Zu der an HCl 2,5 n-Lösung wurden 16 ml 10%iges Fällungsmittel zugegeben und diese Ansätze verschieden lange auf dem Wasserbad stehen gelassen. Nach 10 Min. waren die Lösungen bereits orangebraun und bald darauf der Niederschlag ausgefallen, der sich gut filtrieren und auswaschen ließ. Das Filtrat war nur mehr ganz schwach gelb, doch trat nach neuerlicher Zugabe von Thioformamid Nachfällung ein; daher wurde nunmehr das Fällungsmittel in Intervallen von je 1 Std. (ingesamt 40 ml) zugesetzt. Die Einwirkungszeit betrug 3 Stdn. Von den vorgelegten 22,8 mg Ir wurden 19,8 mg (87%) ausgefällt. Bei Betrachtung der verschiedenen Versuche scheint es zwar möglich, Ir durch Anwendung extremer Bedingungen quantitativ zu erfassen, doch ist

[6] J. Amer. chem. Soc. 57, 2570 (1935).

damit ein praktischer Zweck infolge der großen Mengen des anzuwendenden Fällungsreagens und wegen der längeren Dauer nicht gegeben.

Unter analogen Bedingungen wurden auch mit H_2S Fällungen durchgeführt, bei bis zu 4 Stdn. dauernder Einwirkung auf 1,2 bis 2,1 n HCl-Lösung, wobei maximal eine Fällungsausbeute von 74% zu erreichen war.

Herstellung und Titer der Rhodiumlösung. Die Lösung wurde nach der Methode von *C. Claus*[7] dargestellt. Das Na_3RhCl_6 wurde in H_2O gelöst und der Titer nach *Gutbier* und *Rieß*[8] durch Fällen von Rh mit Hydrazinsulfat gestellt.

Fällungen. Hier verläuft der Fällungsvorgang besonders auffällig anders als etwa beim Pd oder Pt, während verschiedene Hinweise auf Ähnlichkeit mit Ir vorhanden sind. Nach Zugabe des Fällungsmittels zur heißen Lösung ist zunächst lediglich eine Änderung der Farbe von rot auf goldgelb festzustellen; Trübung oder Fällung tritt nicht ein. Danach beginnt eine von der Temperatur der Fällungslösung abhängige, mehr oder weniger starke Gasentwicklung. Erst nach einiger Zeit trübt sich langsam die Lösung. Nach und nach fällt ein gelb- bis orangefarbiger Niederschlag aus, der sich schwer zu Boden setzt. Bei genügender Säurekonzentration und weiterem Kochen wandelt sich dieser Niederschlag in einen dunkelbraunen, feinpulverigen um, der sich aber nur schlecht filtrieren und auswaschen läßt. In salzsaurem Medium liegen die Werte bei optimalen Bedingungen um zirka 4,5% unter dem Sollwert.

Im Gegensatz zur Abscheidung von Rh mit H_2S, das — nach Literaturangaben — aus schwefelsaurer Lösung nicht quantitativ erfaßt wird, gelingt mit Thioformamid quantitative Fällung.

Es wurden in einer Versuchsserie 24,5 mg Rh in 50 ml einer 16 Vol.-% H_2SO_4 enthaltenden Lösung mit etwa 15 ml 10%igem Fällungsreagens versetzt und im Druckgefäß auf siedendem Wasserbad stehen gelassen. Am Boden des im Druckgefäß befindlichen Becherglases setzen sich bald große, orangegefärbte Flocken ab; die überstehende Lösung ist noch undurchsichtig schwarzbraun gefärbt, hellt sich aber nach 30 Min. auf. Der Niederschlag bleibt orange bis braun gefärbt und ist gut filtrier- und auswaschbar. Das Filtrat ist Rh-frei. Die quantitative Überprüfung ergab die überraschende Feststellung, daß die Werte durchwegs zu hoch liegen, wobei der Überwert im Durchschnitt bei 11% liegt. Versuche auf dem Wasserbad ohne Druckgefäß zeitigten ähnliche Resultate. Aller Wahrscheinlichkeit nach handelt es sich dabei um einen Rest an Kohlenstoff, weil der Niederschlag vermutlich nicht reines Rh_2S_3, sondern eine Zwischenverbindung von Rh mit Thioformamid darstellt, also selbst schon C enthält. *Th. Wilm*[9] hat gefunden, daß Rh im Leuchtgasstrom C unter Volumvergrößerung aufnimmt und nach Glühen an der Luft noch 11,2% C zurückgehalten werden, was ungefähr der Verbindung RhC entspricht. Es wurde versucht, Rückstände von C durch langes Glühen zu entfernen, was allerdings nicht einmal im reinen O_2-Strom in der Gebläseflamme gelang, wobei auch dies mit den Beobachtungen von *Wilm* übereinstimmt.

Von Interesse ist diese Mitteilung der Reaktion des Rh und Ir für den noch zu besprechenden Mechanismus der Thioformamidfällungen.

---

[7] *C. Claus*, Ein Beitrag zur Chemie der Platinmetalle. Festschr. Univ. Kasan, S. 70.

[8] Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 1437 (1909).

[9] Ber. dtsch. chem. Ges. **14**, 877 (1881).

B. Trennung des Palladiums vom Iridium.

Bei Betrachtung der Einzelfällungen von Pd und Ir findet man grundlegende Unterschiede im Fällungsablauf, die wohl mit den allgemeinen chemischen Eigenschaften dieser Elemente erklärt werden können. Pd als das auch mit H_2S am leichtesten fällbare Platinmetall, fällt in kurzer Zeit und wenig abhängig von der Säurekonzentration quantitativ, während Ir, als mit H_2S nur schlecht und nicht quantitativ fällbares Platinmetall, auch mit Thioformamid nur schlecht und langsam reagiert. Während beim Pd die Fällung in wenigen Sek. erfolgt, höchstens bei hohen Säurekonzentrationen eine Zwischenverbindung erkennen läßt, ist der Fällungsablauf beim Ir ein wesentlich anderer. Hier erfolgt zuerst überhaupt keine Fällung, lediglich die dunkle, meist undurchsichtig braun gefärbte Lösung wird schlagartig aufgehellt, jedoch ohne Fällungsvorgang. Zunächst ergibt sich ein als Reduktionsintervall zu bezeichnender Zeitraum, währenddessen das Thioformamid auf die Ir-Lösung reduzierend einwirkt; erst nach einer gewissen, von der Temperatur abhängigen Zeitspanne tritt langsam Fällung ein, die aber auch in besonders günstigen Fällen nie quantitativ ist.

Von diesen Überlegungen ausgehend, wurde der Gedanke auf eine mögliche Trennung des Pd vom Ir gelenkt. In einer Zeit, in der Pd bereits quantitativ gefällt wurde, ist Ir höchstens erst reduziert. Selbst wenn eine Fällung eingetreten wäre, so wäre dies höchstens zu einem ganz geringen Prozentsatz geschehen und ließe sich durch Umfällen leicht entfernen. Freilich muß bedacht werden, daß Platinmetalle, die, einzeln vorliegend, ganz eindeutige Reaktionen liefern, bei ihrem gemeinsamen Vorliegen diese Reaktionen vielfach überhaupt verlieren oder zumindest stark modifizieren, so daß man auf keines der beiden Metalle schließen kann.

Jedoch sind Faktoren, die für eine gute Fällung des Pd günstig sind, für eine Fällung des Ir ausgesprochen ungünstig. Kurze Fällungszeit, die für quantitative Erfassung des Pd genügt, ist für die Ir-Fällung ungünstig; kleiner Thioformamidüberschuß, der für die Fällung des Pd ohne weiteres ausreicht, ist für eine Ir-Fällung viel zu gering. Ferner ist auch eine mindere — im Bereich der besten Fällbarkeit des Pd liegende — Säurekonzentration für eine Ir-Fällung zu niedrig. Ebenso verhält es sich mit Rühren während der Fällung; dieses beschleunigt die Fällung des Pd und gewährleistet ein gutes flockiges Ausfallen und ein Nichtankleben des Niederschlages an der Glaswandung. Dazu kommt noch — wenn wir die Sulfidfällungsreihe betrachten — ein Umstand, der in der Natur der Sulfide von Pd und Ir gelegen ist[5]. Daraus folgend, müßte Iridiumsulfid, in eine Lösung von Pd gebracht, dieses ausfällen und selbst dabei in Lösung gehen. Es ist daher zu erwarten, daß Ir kaum mit-

gefällt wird, vor allem dann nicht, wenn man rasch arbeitet, um die Zeit des Reduktionsintervalles nicht zu überschreiten.

Experimenteller Teil.

Die Lösung von Palladium- und Iridiumchlorid wird mit soviel Salzsäure versetzt, daß die Lösung, auf 100 ml verdünnt, etwa 1 bis 1,5 n ist. Dann wird sie zum Sieden erhitzt und ein Rührwerk eingeschaltet; entlang des Rührers wird nun die 10%ige Lösung des Fällungsreagenses zufließen gelassen, um das Pd auszufällen, nach der bei der Einzelfällung des Pd angegebenen Art. Vom ersten Moment der Zugabe des Fällungsmittels an gerechnet, läßt man das Rührwerk zirka 20 Sek. laufen, hält es dann an, stellt die Flamme ab, spült den Rührer ab, verdünnt mit kaltem H_2O auf das doppelte Volumen und filtriert sofort durch Absaugen auf einen Jenaer Glasfiltertiegel G 4, wobei darauf zu achten ist, daß im Tiegel vor dem Eingießen der Fällungslösung bereits eine geringe Menge heißen Wassers vorhanden ist. Man muß beim Absaugen besonders anfangs vorsichtig sein, da das Palladiumsulfid bei zu starkem Sog durch die Filterplatte gerissen wird. Der auf dem Glasfilter befindliche Niederschlag wird mit heißem Wasser gewaschen, ein Trockensaugen des Niederschlages während der Filtration soll vermieden werden.

Bereits nach der ersten Fällung konnte im Niederschlag Iridium mit qualitativen Nachweismethoden, wie Schwefelsäure und Ammoniumnitrat, Benzidinacetat und Leukomalachitgrün, nicht nachgewiesen werden. Ebenso war im gelben Filtrat Palladium nicht nachzuweisen. Da diese Nachweismethoden jedoch relativ wenig empfindlich sind, wurde der Niederschlag wieder aufgelöst und umgefällt, um gegebenenfalls geringe Mengen von mitgefallenem Ir, das neben der großen Menge Pd nicht nachgewiesen werden konnte, sicher zu entfernen. Um den Niederschlag in Lösung zu bringen, wurde er mit konz. Salzsäure und Wasserstoffperoxyd behandelt. Beide Reagenzien sollen vom p. A.-Grad sein, das Wasserstoffperoxyd möglichst hochprozentig. Ferner muß man Sorge tragen, daß bei der auftretenden starken Gasentwicklung keine Verluste entstehen. Bewährt hat sich ein schmaler Stehkolben mit möglichst engem Hals, durch den der Tiegel auf den Boden des Gefäßes gebracht wird. Portionenweise werden HCl und H_2O_2 in den Glasfiltertiegel einfließen gelassen. Der Kolben mit dem Filter wird vorsichtig auf dem Wasserbad erwärmt und die Gasentwicklung abgewartet. Durch Herunternehmen vom Bad, schiefes Halten und Schwenken kann man sich davon überzeugen, daß der Niederschlag von der Sinterplatte weggelöst wurde. Ist das noch nicht der Fall, wird neuerlich HCl und H_2O_2 zugegeben. Nach beendeter Auflösung wird der Kolben über einem Drahtnetz solange erhitzt und der Inhalt in geringem Maße sieden gelassen, bis sich an der Öffnung des Glaskolbens mit Jodkalium-Stärkepapier kein Chlor mehr nachweisen läßt, was nach etwa 10 Min. der Fall ist. Sodann wird der Tiegel aus dem Kolben genommen, mit Wasser gut ab- und durchgespült und die Lösungen in einem Becherglas vereinigt. Man kocht noch $^1/_2$ Std., um alles H_2O_2 zu zerstören, und setzt dann der Lösung für je 100 ml Lösungsvolumen 10 ml konz. HCl zu. Nunmehr ist die Lösung für die in gleicher Weise erfolgende Fällung bereit.

So kann der Palladiumniederschlag umgefällt werden, ohne Verluste von Pd befürchten zu müssen. Bei der zweiten Fällung wird dann eben nicht mehr auf einen G-4-Tiegel abgesaugt, sondern auf ein Blaubandfilter filtriert und mit heißem Wasser gewaschen. Die weitere Verarbeitung des

Pd-Sulfids erfolgt in der gleichen Weise, wie bei der Einzelfällung des Pd angegeben.

Die nach der Abtrennung des Palladiums anfallenden Filtrate werden vereinigt, das Iridium wird durch Hydrolyse gefällt. Die erhaltenen Werte dieser Fällung waren bei einer Einwaage von 20 mg um durchschnittlich 0,2 bis 0,4 mg zu hoch. Am günstigsten erwies sich noch Eindampfen bis fast zur Trockene, während Neutralisation der Säure mit Ätznatron höhere Fehler ergab, je nach der Provenienz des NaOH. Auf keinen Fall war der geringe Mehrwert auf in den Filtraten befindliches Pd zurückzuführen. Es muß sich dabei um Verunreinigungen handeln, die durch HCl, H_2O_2 und NaOH in die Lösungen eingeschleppt werden und bei der Fällung des Iridiums bei pH = 6 ebenfalls ausfallen oder zumindest okkludiert werden. Auf Verunreinigung des Fällungsmittels kann dieser Überwert nicht zurückzuführen sein, da parallel durchgeführte Versuche mit besonders gereinigtem Thioformamid die gleichen Fehler ergaben.

Es ist jedenfalls festzustellen, daß es bei einer geringeren bis gleichen Menge Iridium neben Palladium möglich ist, die beiden Metalle in saurem Medium zu trennen. Bereits bei einmaligem Umfällen war in diesem Falle die Abtrennung quantitativ gelungen.

Unter diesen Bedingungen ist auch der sichtbare Fällungsablauf genau so wie bei der Einzelfällung des Palladiums. Wenn jedoch die Menge des in Lösung vorhandenen Iridiums größer als die des Palladiums war, trat Mitfällung ein, die auch durch mehrmaliges Umfällen nicht beseitigt werden konnte.

Tabelle 1.

In der Lösung vorhanden		Verhältnis	Gefunden	Fehler
mg Pd	mg Ir	Pd : Ir	mg Pd	%
80,3	22,8	4 : 1	80,0	— 0,4
40,15	22,8	2 : 1	40,15	± 0,0
40,15	45,6	1 : 1	39,95	— 0,5
40,15	91,2	1 : 2	40,98	+ 2,0
16,06	57,0	1 : 4	17,42	+ 8,0

Aus dieser Tabelle ist das oben Gesagte über die Fällungsverhältnisse bei wechselnden Mengen von Pd und Ir zu entnehmen.

Zusammenfassung.

Es werden Versuche zur Fällung des Iridiums und Rhodiums mit Thioformamid in sauren Medien beschrieben. Dabei und bei Parallelversuchen mit H_2S kommt man zum Schluß, daß Iridium sulfidisch nicht quantitativ fällbar ist. Die Ausbeute mit Thioformamid beträgt im besten Falle 87%. Rhodium läßt sich quantitativ fällen. Ein Überwert rührt von aufgenommenem Kohlenstoff her. Eine Trennung des Palladiums vom Iridium wird beschrieben. Dabei ergeben sich gute Werte, wenn die Menge des Iridiums kleiner oder gleich groß der Menge des Palladiums ist. Beleganalysen für die Trennung werden beigebracht.

Zur Kenntnis der Hydantoinpeptide.

II. Mitteilung über Peptide[1].

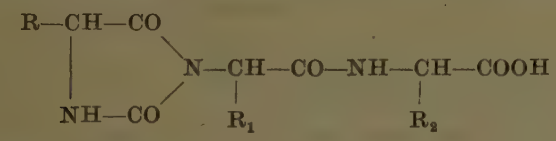
Von

K. Schlögl, F. Wessely und G. Korger.

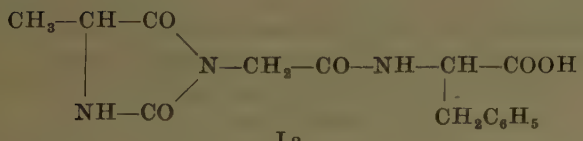
Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 7. Jan. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 28. Jan. 1952.)

Im Zuge der Entwicklung einer neuen Methode zum Abbau von Peptiden, über die an anderer Stelle berichtet wird[2], hatten wir uns eingehender mit einer neuen Klasse von N-substituierten Peptiden, den *Hydantoinpeptiden* (HP) — wie wir sie nennen wollen — zu befassen. Unter HP sollen grundsätzlich solche Verbindungen verstanden werden, die die allgemeine Struktur I besitzen und die aus mindestens 3 Aminosäuren aufgebaut sind. Sie können also auch als 3,5-disubstituierte



I



Ia

Hydantoine aufgefaßt werden, deren N-Atom 3 einer Peptidkette gemeinsam ist. Wir wollen in Hinkunft, wenn nötig, für die HP folgende Nomenklatur verwenden, die für das HP Ia wiedergegeben sei: N-(5-Methyl-hydantoin-3-acetyl)-phenylalanin.

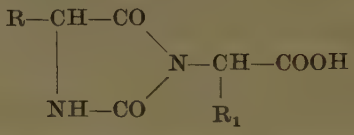
---

[1] I. Mitteilung: *F. Wessely, K. Schlögl* und *G. Korger*, Mh. Chem. 82, 671 (1951).

[2] *F. Wessely, K. Schlögl* und *G. Korger*, Nature (London), im Druck.

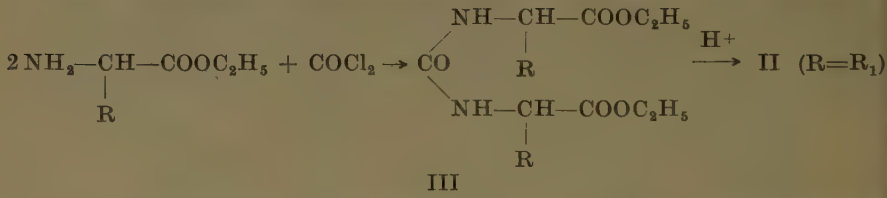
Da uns solche Verbindungen, die, wie erwähnt, eine wichtige Rolle bei dem neuen Peptidabbau spielen, von mancherlei Gesichtspunkten aus interessant erschienen, haben wir eine Anzahl von ihnen dargestellt. Außerdem wurden die diesen HP zugrunde liegenden Carbonyl-aminosäure-peptide (XV) etwas näher untersucht. Hierüber soll im folgenden berichtet werden.

3,5-substituierte Hydantoine, die aus 2 Aminosäuren aufgebaut sind und der allgemeinen Formel II entsprechen, wurden in einigen Fällen beschrieben. Ihre Darstellung kann prinzipiell auf 3 verschiedenen Wegen erfolgen.



II

1. Symmetrische Verbindungen, also solche, bei denen $R = R_1$, können durch Umsetzung von Aminosäureestern mit Phosgen zu den Harnstoffderivaten III und anschließenden Ringschluß mit Salzsäure zu den Hydantoinen II erhalten werden. Solche Hydantoine wurden bisher vom Glycin, Alanin, Leucin[3] und Phenylalanin[4] beschrieben.



III

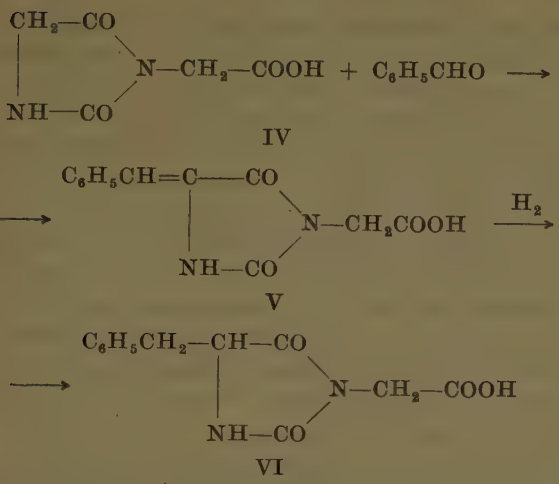
2. Unsymmetrische Hydantoine ($R \neq R_1$) wurden in einigen Fällen durch Alkylierung von Hydantoinen in 3-Stellung mit Chloressigsäure, Chloressigester oder α-Brompropionsäureester dargestellt[5]. Umgekehrt können solche Verbindungen aber auch durch Umsetzung der Hydantoin-3-essigsäure IV mit aromatischen Aldehyden und Reduktion der ungesättigten Verbindungen V erhalten werden[6].

[3] *Ch. Gränacher* und *H. Landolt*, Helv. chim. Acta **10**, 799 (1927).

[4] *F. Wessely* und *M. John*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **170**, 167 (1927). — *F. Wessely* und *J. Mayer*, Mh. Chem. **50**, 439 (1928).

[5] *G. Frerichs* und *M. Hollmann*, Arch. Pharmaz. **243**, 684 (1905). — *T. B. Johnson* und *D. A. Hahn*, J. Amer. chem. Soc. **39**, 1255 (1917). — *T. B. Johnson* und *J. S. Bates*, ebenda **38**, 1087 (1916). — *D. A. Hahn* und *A. G. Renfrew*, ebenda **47**, 147 (1925). — *D. A. Hahn* und *J. Evans*, ebenda **50**, 806 (1928). — *D. A. Hahn* und *E. Gilman*, ebenda **47**, 2941 (1925).

[6] *Ch. Gränacher* und *H. Landolt*, loc. cit.



3. Ein dritter Weg wurde von *F. Wessely*[7] angegeben, der zeigen konnte, daß die alkalische Verseifung von N-Carbäthoxy-dipeptiden nicht zu Peptid-N-carbonsäuren, wie *E. Fischer* angenommen hatte, sondern zu Harnstoffderivaten III führt, die dann wieder in die Hydantoine II übergeführt werden können. Zum Unterschied von Weg 1 ist es hier aber auch möglich, zu unsymmetrischen Verbindungen zu gelangen[8].

Ein HP, das aus 3 Aminosäuren aufgebaut ist, wurde unseres Wissens bisher nur einmal beschrieben, und zwar von *R. Locquin* und *V. Cerchez*[9], die durch Umsetzung von Hydantoin-3-essigsäurechlorid mit Glycinester das entsprechende HP N-(Hydantoin-3-acetyl)-glycinester erhielten. *H. Leuchs*[10], der in einigen Fällen zweifellos auch HP in Händen gehabt hat — er erhielt sie auf Weg 3 — hat sie jedoch nicht als solche erkannt, sondern als Derivate der Peptid-N-carbonsäuren bezeichnet.

Der Weg, den wir beschritten, um zu definierten HP zu gelangen, war der, daß wir die Hydantoin-3-essigsäure IV bzw. ihre 5-substituierten Derivate über das Säurechlorid (in einem Fall auch über das Azid) mit Aminosäure- und Peptidestern umsetzten. Auf diese Weise gelangten wir bis zu einem HP, das aus 5 Aminosäuren aufgebaut ist.

Als Ausgangsmaterialien für diese Untersuchungen wurden 3 verschiedene Hydantoin-3-essigsäure-derivate gewählt. Die Hydantoin-3-

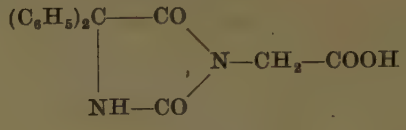
[7] *F. Wessely* und *E. Kemm*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **174**, 306 (1928). — *F. Wessely*, *E. Kemm* und *J. Mayer*, ebenda **180**, 64 (1929).

[8] *J. S. Fruton* und *M. Bergmann*, J. biol. Chemistry **145**, 253 (1942). — *J. A. Dekker*, *S. P. Taylor* und *J. S. Fruton*, ebenda **180**, 155 (1949).

[9] C. R. Acad. Sci. Paris **188**, 177 (1929).

[10] *H. Leuchs* und Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 3235 (1907); **41**, 1586 (1908); **58**, 1528 (1925).

essigsäure IV als in 5-Stellung unsubstituiertes Hydantoin, die monosubstituierte 5-Benzyl-hydantoin-3-essigsäure VI und die disubstituierte 5,5-Diphenyl-hydantoin-3-essigsäure VII.



VII

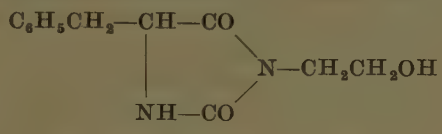
Die Hydantoin-3-essigsäure IV wurde nach *Gränacher*[3] dargestellt. Das bereits beschriebene Säurechlorid[9], das durch Behandeln von IV mit $SOCl_2$ leicht zugänglich ist, wurde mit jeweils 2 Mol des entsprechenden Amins umgesetzt. Als Lösungsmittel verwendeten wir hier und in den übrigen Fällen fast ausschließlich absol. Tetrahydrofuran, das sich für diese Kupplungen als sehr geeignet erwiesen hat. Die Aufarbeitung (exp. Teil) ist sehr einfach und die Ausbeuten betragen durchwegs über 70% d. Th. Außer mit L-Tyrosinäthylester und DL-Phenylalanyl-DL-phenylalanin-äthylester[1] haben wir das Hydantoin-3-essigsäure-chlorid auch mit p-Amino-benzol-sulfonamid, mit p-Amino-benzoesäure (PAB) und mit p-Amino-salicyl-säureäthylester (PAS-Ester) gekuppelt (Tabelle 1). Durch Verbindung dieser pharmakologisch interessanten Substanzen mit dem in manchen Fällen als wirksam beschriebenen Hydantoinskelett hofften wir, zu Verbindungen zu gelangen, die vielleicht auch von pharmakologischem Interesse sein könnten.

Bei all den erwähnten Substanzen, mit Ausnahme des Kupplungsproduktes mit Tyrosinester, handelt es sich um gut kristallisierende, relativ hochschmelzende Verbindungen. Es sei hier festgehalten, daß in fast allen bisher untersuchten Fällen die Kupplungsprodukte des L-Tyrosinesters sich als nicht kristallisierend und schwer zu reinigend erwiesen haben.

Als Ausgangsmaterial für die 2. Versuchsreihe wählten wir die rac. 5-Benzyl-hydantoin-3-essigsäure VI[3]. Das mit $SOCl_2$ dargestellte Säurechlorid, das zum Unterschied von den Chloriden der beiden anderen Hydantoin-3-essigsäuren leicht rein zu erhalten war, wurde wieder in bekannter Weise mit verschiedenen Aminen umgesetzt.

Außer den — wie erwähnt — aus pharmakologischem Interesse gewählten Aminen Sulfamid, PAB und PAS-Ester führten wir die Kupplung noch mit L-Tyrosinester, DL-Methioninäthylester und DL-Phenylalanyl-DL-phenylalanin-äthylester durch. Die Umsetzung des Chlorids in $CHCl_3$ mit dem Na-Salz von DL-Tryptophan in Wasser unter Zusatz von Natriumhydrogenkarbonat führte zu einem amorphen Produkt, das aber nach seinen Analysendaten als das gewünschte HP anzusprechen ist (Tabelle 2).

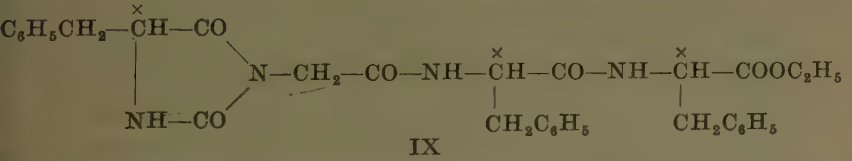
Im Zusammenhang mit dem bereits öfter erwähnten Peptidabbau war es von großer Bedeutung, die Konstitution eines aus 2 verschiedenen Aminosäuren aufgebauten Hydantoins II zu bestimmen. Darüber soll an anderer Stelle ausführlicher berichtet werden. Hier sei nur erwähnt, daß uns die Lösung dieser Aufgabe durch Reduktion des Säurechlorids, in diesem Fall also des Chlorids von VI, mit $NaBH_4$ in absol. Dioxan zur Verbindung VIII, 5-Benzyl-3-(β-oxyäthyl)-hydantoin, gelang. Verbindungen von diesem Typus wollen wir kurz *Hydantoin-alkohole* (HA) nennen. Hydrolyse dieses HA liefert die Aminosäure, die den Hydantoin-



VIII

ring bildet — im vorliegenden Fall also Phenylalanin —, während die 2. Aminosäure (Glycin) als Aminoalkohol erhalten wird, der durch Extraktion der alkalischen Lösung von der Aminosäure abgetrennt werden kann, die dann papierchromatographisch identifiziert wird. $NaBH_4$ wurde als Reduktionsmittel deshalb gewählt, weil $LiAlH_4$ schon unter verhältnismäßig milden Bedingungen auch den Hydantoinring unter Reduktion zumindest einer CO-Gruppe angreift[11]. Die leichte Zugänglichkeit des HA auf diesem einfachen Weg ist auch deshalb bemerkenswert, weil es *R. Locquin* und *V. Cerchez* nicht gelang, den Hydantoin-3-essigester nach *Bouveault-Blanc* zum Alkohol zu reduzieren[12].

Im Falle der Umsetzung von 5-Benzyl-hydantoin-3-essigsäure, die ja im C-Atom 5 ein Asymmetriezentrum besitzt, mit rac. Aminosäurederivaten war die Bildung von bereits 2 Racematen zu erwarten, während



IX

sich die Verhältnisse noch mehr komplizieren, wenn mit Di- und Tripeptidderivaten gekuppelt wird. Auf diese Verhältnisse bei Hydantoinen, die 2 Asymmetriezentren besitzen, hat schon früher einer von uns *(F. W.)*[4] hingewiesen. Tatsächlich erhielten wir im Falle des N-(5-Benzyl-hydantoin-3-acetyl)-DL-phenylalanyl-DL-phenylalanin-äthylesters IX, bei dem bereits 3 asymmetrische C-Atome vorliegen, ein Produkt, dessen Schmelzpunkt

[11] *I. J. Wilk* und *W. J. Close*, J. org. Chemistry **15**, 1020 (1950).
[12] Bull. Soc. chim. France (4) **49**, 595 (1931).

stets unscharf war. Wir haben uns aber mit der Trennung und Isolierung der optisch reinen Verbindungen in diesem, wie in den anderen Fällen nicht näher befaßt, da sie uns für den Zweck der vorliegenden Untersuchungen als von sekundärer Bedeutung erschienen.

Als letztes Beispiel zogen wir die 5,5-Diphenyl-hydantoin-3-essigsäure VII in den Kreis unserer Betrachtungen. Dieses Beispiel wurde einerseits deshalb gewählt, weil es interessant schien, die Reaktion auch an einem disubstituierten Hydantoin zu studieren, dessen Ring nach allen bisherigen Erfahrungen wesentlich stabiler sein mußte[13], andererseits aber das 5,5-Diphenyl-hydantoin unter dem Namen „Dilantin" ausgedehnte Verwendung in der Therapie der Epilepsie findet, wir uns also gerade aus dieser Verbindungsklasse wertvolle Produkte erhoffen.

VII konnte durch Alkylierung des Diphenylhydantoins mit Chloressigsäureäthylester und anschließende saure oder alkalische Verseifung des erhaltenen Esters von VII in ausgezeichneter Ausbeute dargestellt werden. Erst nach Abschluß dieser Versuche kam uns eine Arbeit zur Kenntnis, in der VII durch Alkylierung von Diphenylhydantoin mit Chloressigsäure in etwas schlechterer Ausbeute dargestellt wird, ohne daß ein strenger Konstitutionsbeweis geführt wurde[14]. Die Eigenschaften unserer Verbindung stimmen mit den in dieser Arbeit angegebenen völlig überein. Obwohl die Alkylierung mit Chloressigsäurederivaten in allen bekannten Fällen am N-Atom 3 angreift, haben wir doch für unseren Fall den exakten Konstitutionsbeweis durch energische Hydrolyse von VII geführt. Dabei zeigte sich, daß, wie zu erwarten, VII gegen Hydrolyse sehr stabil ist. Mehrstündiges Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr ließ das Ausgangsmaterial fast unverändert, während erst längeres Behandeln mit Barytwasser bei 160° zur Sprengung des Moleküls führte. Dabei erhielten wir Glycin, das papierchromatographisch nachgewiesen wurde und C,C-Diphenyl-glycin, das in geringer Ausbeute in Substanz isoliert werden konnte und in seinen Eigenschaften mit dem in der Literatur beschriebenen Produkt[15] übereinstimmte. Damit ist die Konstitution unserer Verbindung als die einer 5,5-Diphenyl-hydantoin-3-essigsäure VII gesichert.

Chlorierung von VII und Kupplung des so gebildeten Säurechlorids erfolgte in normaler Weise und lieferte durchwegs ausgezeichnete Ausbeuten an den erwarteten HP. So wurde über das Chlorid mit Sulfamid, PAB, PAS-Ester, L-Tyrosinäthylester, DL-Phenylalanyl-DL-phenylalaninäthylester und DL-α-Aminobutyryl-glycyl-glycinäthylester[16] und über das Azid mit DL-Methionin-äthylester umgesetzt (Tabelle 3).

---

[13] *E. Ware*, Chem. Reviews **46**, 403 (1950).

[14] *Ch. Hoffmann*, Bull. Soc. chim. France (5) **17**, 659 (1950).

[15] *H. Biltz* und *K. Seydel*, Liebigs Ann. Chem. **391**, 215 (1912).

[16] Für die Überlassung von Tripeptiden sind wir Herrn Direktor Dr. *F. Mietzsch*, Bayerwerke Elberfeld, zu großem Dank verpflichtet.

In wäßriger Lösung haben wir mit dem Säurechlorid von VII auch DL-Alanin acyliert. Dabei zeigte sich aber, daß dieses Chlorid zum Unterschied vom 5-Benzyl-hydantoin-3-essigsäurechlorid leichter hydrolysiert wird, da wir neben viel 5,5-Diphenyl-hydantoin-3-essigsäure VII nur wenig des gewünschten Kupplungsproduktes erhielten, das nur sehr schwer von VII abgetrennt werden konnte.

Anschließend an die Darstellung der HP möchten wir an dieser Stelle noch über weitere Versuche berichten, die, wie eingangs erwähnt, die Darstellung der den HP zugrunde liegenden Carbonyl-aminosäure-peptide XV sowie der höher substituierten Harnstoffe XII zum Ziele hatten. Solche Verbindungen XII wurden von manchen Autoren im Eiweiß angenommen[17]. Es war bisher jedoch nur möglich, durch Umsetzung von Peptidestern mit Phosgen zu symmetrischen Verbindungen zu gelangen, von denen unseres Wissens bisher nur 2 Vertreter beschrieben sind, und zwar das Diglycyl-derivat, das schon von *E. Fischer* aus Glycylglycinester und Phosgen dargestellt worden war[18], sowie die entsprechende Glycyl-leucin-verbindung, die *E. Abderhalden* und *W. Kröner* erhalten haben[17].

Wir wählten zur Darstellung von solchen Verbindungen einen Weg, der von Hydantoinen der Formel II ausgeht. Durch Aufspaltung mit Hydrazinhydrat unter energischen Bedingungen erhält man aus den Estern IIa die Dihydrazide XI — unter milderen Bedingungen dagegen die Monohydrazide X —, während man aus den freien Säuren II das Halbhydrazid XIII in Form des Hydrazinsalzes der Säure erhält. Diese Ringaufspaltung zu den Halbhydraziden XIII konnte allerdings bisher nur in einem Falle, nämlich dem der Hydantoin-3-essigsäure, deren Ring weniger stabil ist, verwirklicht werden.

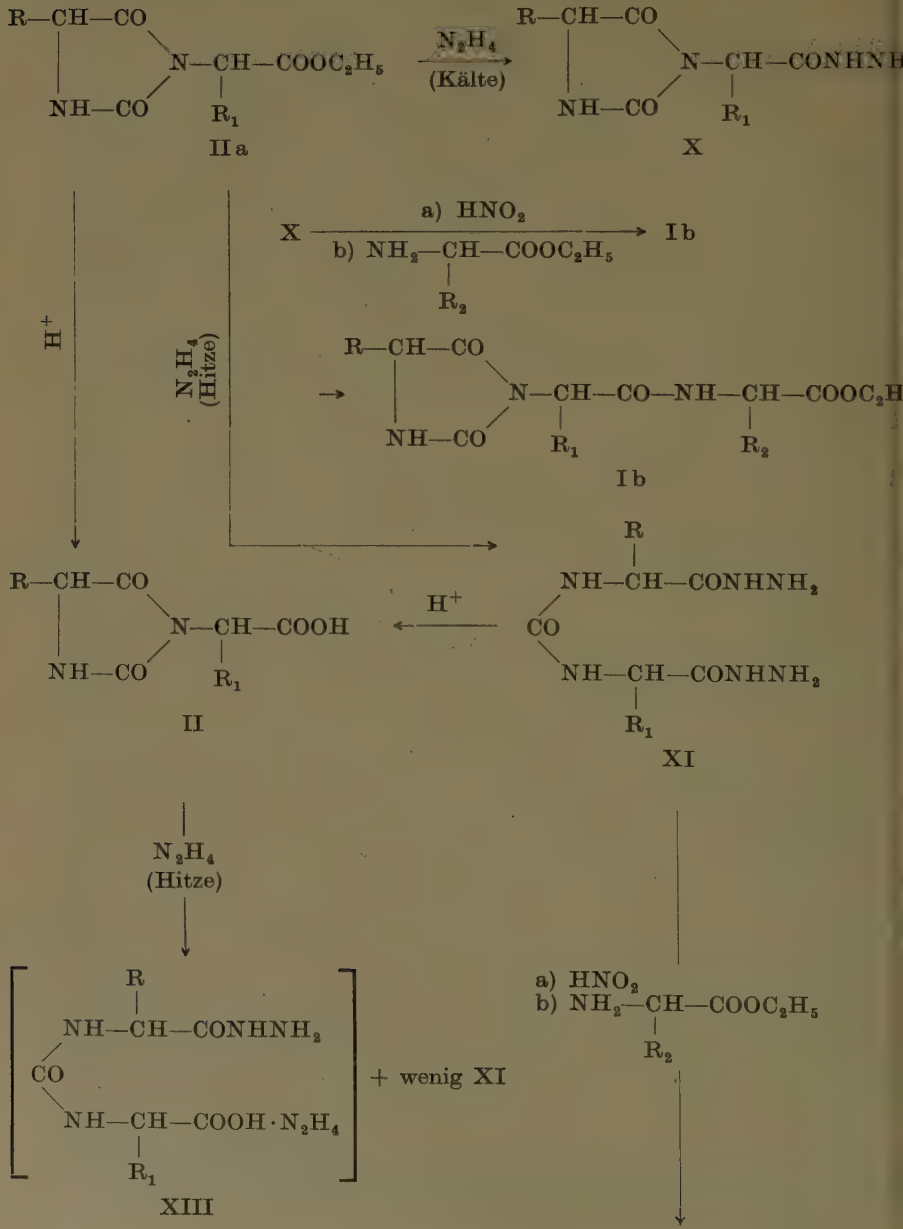
Durch Diazotierung kann nun das Monohydrazid X, das Dihydrazid XI, wie auch das Halbhydrazid XIII in das Azid übergeführt werden und diese Azide lassen sich in normaler Weise mit Aminosäureestern kuppeln. Dabei erhält man aus dem Azid von X den Ester Ib des HP I, aus XI den Carbonyl-bis-(peptidester) XII und aus dem Halbhydrazid XIII schließlich die den HP zugrunde liegende Harnstoffverbindung XV. Das Formelschema auf S. 500 f. möge die Zusammenhänge verdeutlichen.

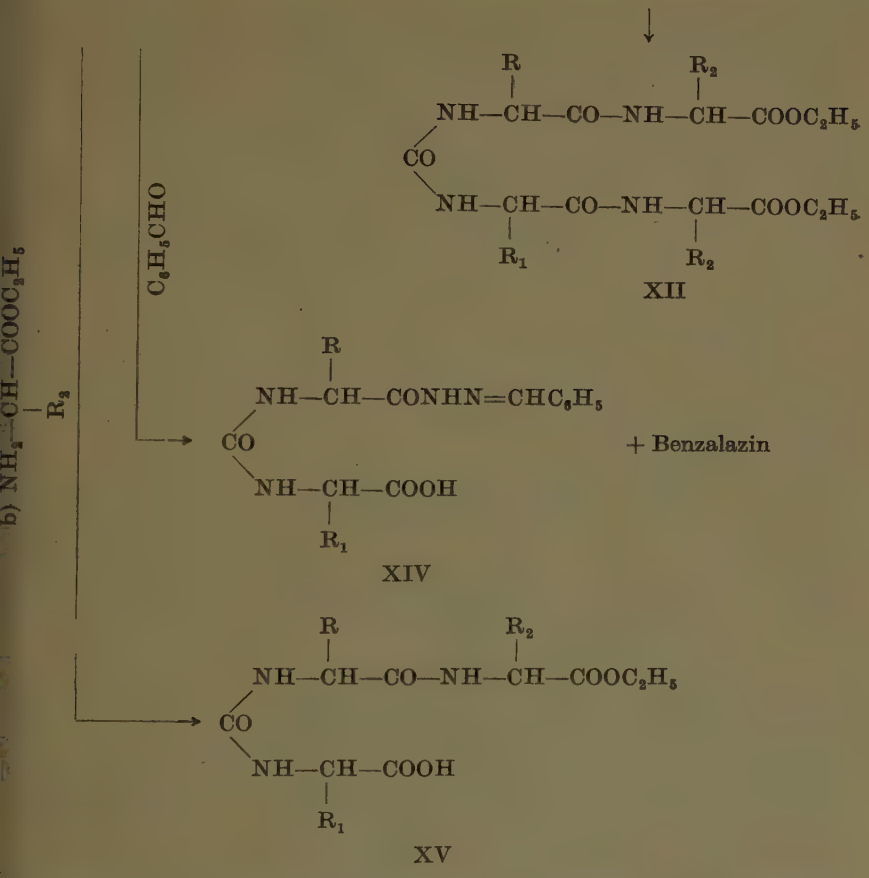
Die Aufspaltung mit Hydrazin ist überdies ein gutes Kriterium für die Stabilität des Hydantoinringes. Während beim Hydantoin-3-essigester schon durch mäßiges Erwärmen mit Hydrazin das Dihydrazid XI ($R = R_1 = H$) gebildet wird, das wir auch durch Umsetzung des Carbonyl-bis-(glycinesters) XVI mit Hydrazin erhalten haben, womit die Struktur

[17] *P. Brigl* und *R. Held*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **152**, 230 (926). — *E. Abderhalden* und *W. Kröner*, ebenda **168**, 201 (1927).

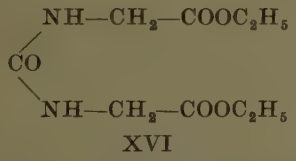
[18] *E. Fischer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 1095 (1902).

des Dihydrazides gesichert war, mußte beim 5-Benzyl-hydantoin-3-essigester schon mehrere Stunden mit einem größeren Hydrazinüberschuß erhitzt werden, bevor Öffnung des Ringes eintrat, während beim





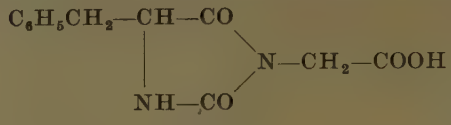
5,5-Diphenyl-hydantoin-3-essigester eine Aufspaltung mit Hydrazin bis jetzt nicht gelungen ist.



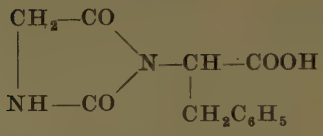
XVI

Säurebehandlung der Dihydrazide XI lieferte wieder die ursprünglichen Hydantoin-3-essigsäuren II ($R_1 = H$). Während aber beim Ringschluß des unsubstituierten Dihydrazids XI ($R = R_1 = H$), das sich von der Hydantoin-3-essigsäure ableitet, nur *ein* Hydantoin, nämlich wieder die Hydantoin-3-essigsäure zu erwarten war, bestanden bei der Benzylverbindung ($R = C_6H_5CH_2$, $R_1 = H$) die 2 theoretischen Möglichkeiten A und B. Daß wir jedoch bei der Säurebehandlung des Di-

hydrazids in diesem Falle nur Verbindung A, also die 5-Benzyl-hydantoin-3-essigsäure VI erhielten, ist ein weiterer Beweis für die bevorzugte Bildung



A



B

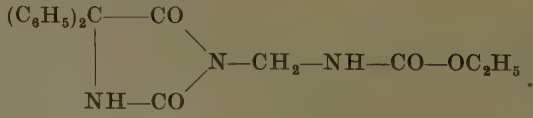
eines in 5-Stellung substituierten Hydantoins (A) gegenüber der unsubstituierten Verbindung (B)[13].

Die Behandlung der Hydantoin-3-essigsäure mit Hydrazin in der Hitze lieferte neben wenig Dihydrazid XI viel des gewünschten Halbhydrazids XIII. Dieses, das als Hydrazinsalz vorlag, stellte ein zähes Glas dar, konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden und wurde deshalb in Form der Benzalverbindung XIV gefaßt, wobei das Hydrazin, das an der Carboxylgruppe salzartig gebunden war, als Benzalazin leicht von XIV abgetrennt werden konnte.

Die 5-Benzyl-hydantoin-3-essigsäure VI ergab jedoch unter den Bedingungen, unter denen ihr Ester quantitativ aufgespalten worden war, mit Hydrazin nur unverändertes Ausgangsmaterial. Dieses Verhalten erklärt sich aus der Tatsache, daß das primär gebildete Hydrazinsalz der Säure VI infolge seiner Schwerlöslichkeit ausfällt und somit der Umsetzung entzogen wird.

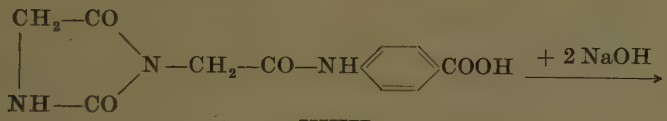
Die Kupplung der diazotierten Hydrazide X, XI und XIII mit Aminosäureestern zu den Verbindungen Ib, XII und XV ergab durchwegs sehr mäßige Ausbeuten. Das dürfte darauf zurückzuführen sein, daß nach unseren Erfahrungen die Azide, besonders aber die Diazide, fast alle ziemlich leicht wasserlöslich sind und daher der wäßrigen Diazotierungslösung mit organischen Lösungsmitteln nur in geringem Maße entzogen werden können.

Nur das Azid der 5,5-Diphenyl-hydantoin-3-essigsäure fiel bereits beim Diazotieren aus, konnte abgesaugt, zum Teil mit DL-Methioninester in guter Ausbeute umgesetzt und zum anderen Teil mit Äthanol zum Urethan XVII verkocht werden.

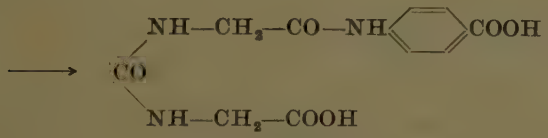


XVII

Abschließend sei noch erwähnt, daß die Carbonyl-aminosäurepeptide XV, die wir, wie oben ausgeführt, durch Diazotieren der Halbhydrazide XIII und Kuppeln mit Aminosäureestern — allerdings nur in einem Fall und in schlechter Ausbeute — dargestellt haben, wesentlich einfacher durch alkalische Aufspaltung der HP zugänglich sind. So konnten wir aus dem HP N-(Hydantoin-3-acetyl)-p-aminobenzoesäure XVIII (Tabelle 1, Nr. 2) durch Erhitzen mit 2 Mol 1 n NaOH und anschließendes Ausfällen mit dem Säureäquivalent 85% d. Th. der gewünschten Harnstoffverbindung XIX erhalten.



XVIII



XIX

Experimenteller Teil.

Darstellung der Hydantoin-3-essigsäure-chloride. 0,005 Mol der entsprechenden Hydantoin-3-essigsäure (IV, VI und VII) erhitzten wir mit 4 bis 5 ml $SOCl_2$ solange am siedenden Wasserbad, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten und alles in Lösung gegangen war. Die nach dem Abdampfen des überschüssigen Thionylchlorids fest zurückbleibenden Säurechloride wurden nach mehrstündigem Stehen über KOH in rohem Zustand für die Kupplungen verwendet.

Darstellung der Hydantoin-peptide (Tabellen 1, 2 und 3). 0,001 Mol Säurechlorid, in 5 ml absol. Tetrahydrofuran (THF) gelöst, wurde bei Zimmertemp. mit einer Lösung von 0,002 Mol der entsprechenden Aminokomponente in der zum Lösen eben notwendigen Menge THF (zirka 5 bis 10 ml) versetzt. Trat nach der Vereinigung Ausscheidung eines Niederschlages ein, haben wir nach Methode A 1 bzw. A 2 aufgearbeitet, blieb hingegen die Lösung klar, nach Methode B.

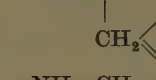
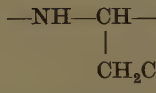
A 1. Niederschlag enthält Kupplungsprodukt und Chlorhydrat der Aminoverbindung. Der Niederschlag wurde nach 12stündigem Stehen bei Zimmertemp. abgesaugt, durch Waschen mit Wasser und verd. HCl vom beigemengten Hydrochlorid befreit und der Rest aus den in den Tabellen angegebenen Lösungsmitteln umgelöst.

A 2. Niederschlag enthält nur das Chlorhydrat der Aminoverbindung. In diesem Falle dampften wir die Mutterlauge des Chlorhydrats im Vak. ein und behandelten den Abdampfrückstand, wie unter A 1 angegeben.

B. Nach 12stündigem Stehen haben wir die klare Lösung im Vak. zur Trockene gebracht, den Rückstand in Essigester gelöst und mit verd. HCl, Wasser und Natriumhydrogenkarbonatlösung durchgeschüttelt. Das nach

Tabelle

Hydantoin-3-essigsäure-peptide

Nr.	R	Schmp.[19] °C
1		308—310 (Zers.)
2		312—315 (Zers.)
3		234—235
4		amorph
5		221—223

dem Abdampfen des Essigesters verbleibende Produkt wurde dann ebenfalls aus den in den Tabellen angegebenen Lösungsmitteln umgelöst.

5,5-Diphenyl-hydantoin-3-essigsäure-äthylester. 0,92 g Natrium wurden in 100 ml absol. Äthanol gelöst, dann 10 g 5,5-Diphenylhydantoin zugegeben und zum Sieden erhitzt. Nach 2 Stdn. fügten wir 6,7 g KJ (1 Mol) und 4,9 g (1 Mol) Chloressigsäure-äthylester zu und erhitzten noch 1 weitere Std. zum Sieden. Es wurde heiß vom NaCl abgesaugt und aus dem Filtrat durch Kühlen 10,2 g (75% d. Th.) des gewünschten Produktes abgeschieden. Aus 90% Äthanol Prismen. Schmp. 185 bis 187°[19].

$C_{19}H_{18}O_4N_2$. Ber. C 67,44, H 5,36, OC_2H_5 13,25.

Gef. C 67,89, H 5,55, OC_2H_5 13,26.

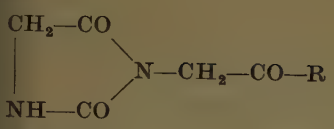
5,5-Diphenyl-hydantoin-3-essigsäure (VII). 3,4 g Ester, 20 ml Eisessig und 20 ml konz. HCl erhitzten wir 5 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden. Der nach dem Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen verbleibende Rückstand wog 2,9 g (93% d. Th.). Aus Äthanol-H_2O Blättchen. Schmp. 288 bis 289°.

$C_{17}H_{14}O_4N_2$. Ber. N 9,04. Gef. N 9,28.

Die Säure konnte aus dem Ester auch durch Verseifen mit der berechneten Menge Alkali bei Zimmertemp. und anschließendes Ausfällen mit HCl in fast theoret. Ausbeute gewonnen werden.

[19] Alle Schmelzpunkte dieser Arbeit wurden im Mikroschmelzpunktsapparat nach *Kofler* bestimmt und sind unkorrigiert.

1.



Ausbeute in % d. Th.	Umgelöst aus	Summenformel	Analysen		Aufarbeitung
			ber.	gef.	
84	90% Äthanol (Blättchen)	$C_{11}H_{12}O_5N_4S$	N 17,95	17,97	A 1
81	90% Äthanol (Prismen)	$C_{12}H_{11}O_5N_3$	N 15,16	15,12	A 1
80	Äthanol (Nadeln)	$C_{14}H_{15}O_6N_3$	N 13,08	13,01	A 1
70	—	$C_{16}H_{19}O_6N_3$	OC_2H_5 12,90	13,37	B
80	70% Äthanol (Nadeln)	$C_{25}H_{28}O_6N_4$	OC_2H_5 9,38	9,44	B

Hydrolyse von VII. Die Hydrolyse wurde durch Erhitzen von 0,5 g VII mit 15 ml einer gesättigten $Ba(OH)_2$-Lösung bei 160° während 7 Stdn. ausgeführt. Nach dem Absaugen wurde im Filtrat das Ba^{++} mit CO_2 ausgefällt und die Mutterlauge im Vak. zur Trockene gedampft. Nach dem Aufnehmen in Wasser hinterblieb 0,1 g eines Rückstandes, der von 245 bis 247° schmolz (Lit.-Schmp. für C,C-Diphenylglycin 245 bis 246°[15]). Im Filtrat konnte Glycin papierchromatographisch nachgewiesen werden.

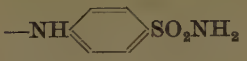
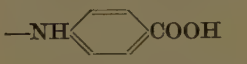
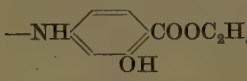
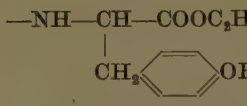
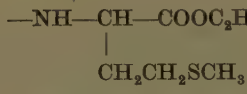
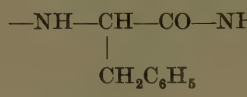
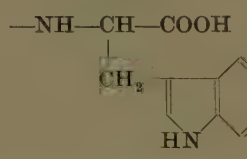
DL-*α-Aminobutyryl-glycyl-glycin-äthylester.* Die Suspension von 0,5 g α-Aminobutyryl-glycyl-glycin in 10 ml absol. Äthanol sättigten wir unter Kühlung mit HCl-Gas. Anschließend wurde 5 Min. zum Sieden erhitzt und der ausfallende Niederschlag nach dem Kühlen abgesaugt. Esterchlorhydrat: 0,55 g (86% d. Th.). Da sich dieses Produkt als hygroskopisch erwies, wurde ohne weitere Reinigung der Ester in der üblichen Weise mit $CHCl_3$ und K_2CO_3 in Freiheit gesetzt. Aus $CHCl_3$-Äther Prismen. Schmp. 120 bis 121°.

$C_{10}H_{19}O_4N_3$. Ber. OC_2H_5 18,37. Gef. OC_2H_5 18,19.

5-Benzyl-3-(β-oxyäthyl)-hydantoin (VIII). 0,2 g 5-Benzyl-hydantoin-3-acetylchlorid in 5 ml absol. Dioxan gelöst, versetzten wir mit 0,18 g $NaBH_4$ und erhitzten anschließend 2 Stdn. am siedenden Wasserbad. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Vak. wurde der Rückstand mit Wasser versetzt, mit $NaHCO_3$ gesättigt und mit Äther im Apparat erschöpfend extrahiert. Den Abdampfrückstand nahmen wir in Essigester auf, schüttelten 3mal mit Sodalösung durch und dampften den Essigester hierauf im Vak. ab. Rückstand 0,11 g (63% d. Th.) zähes, glasiges Öl, das nach Destillation

Tabelle

5-Benzyl-hydantoin-3-essigsäure-peptide

Nr.	R	Schmp.[12] °C
1	—Cl	145—146
2		264—265
3		274—275
4		217—219
5		135—137
6		170—172
7		204—208
8		113—120 (Zers.)

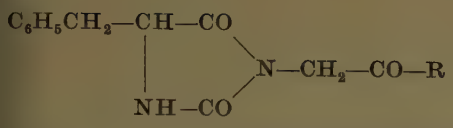
bei 0,016 Torr und 210 bis 220° Luftbadtemp. erstarrte. Aus Methanol-Äther-Petroläther Nadeln. Schmp. 120 bis 123°.

$C_{12}H_{14}O_3N_2$. Ber. C 61,53, H 6,03. Gef. C 61,56, H 6,21.

Hydantoin-3-essigsäure-hydrazid (X, $R = R_1 = H$). 0,38 g Hydantoin-3-essigsäure-äthylester wurden in 5 ml absol. Äthanol gelöst und mit 0,25 g Hydrazinhydrat (2,5 Mol) versetzt. Nach 18stündigem Stehen bei Zimmertemp. hatte sich ein Niederschlag abgeschieden, der abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen wurde. Ausbeute 0,33 g (97% d. Th.). Aus Äthanol-Wasser Stäbchen. Schmp. 183 bis 185° (Zers.).

$C_5H_8O_3N_4$. Ber. N 32,56. Gef. N 33,05.

2.



Ausbeute in % d. Th.	Umgelöst aus	Summenformel	Analysen		Aufarbeitung
			ber.	gef.	
95	Chloroform-Äther (Blättchen)	$C_{12}H_{11}O_3N_2Cl$	Cl 13,53	13,30	—
77	Äthanol-H_2O (Nadeln)	$C_{13}H_{18}O_5N_4S$	C 53,72 H 4,51	54,08 4,67	A 2
82	Äthanol-H_2O (Nadeln)	$C_{19}H_{17}O_5N_3$	N 11,44	11,52	A 1
93	Äthanol (Nadeln)	$C_{21}H_{21}O_6N_3$	N 10,25 OC_2H_5 10,96	10,47 11,18	A 1
95	Äthanol-Äther-Petroläther (Nadeln)	$C_{23}H_{25}O_6N_3$	C 62,85 H 5,73 OC_2H_5 10,25	62,58 5,76 10,27	B
65	Äthanol (Nadeln)	$C_{19}H_{25}O_5N_3S$	N 10,31	10,51	B
78	Äthanol (Nadeln)	$C_{32}H_{34}O_6N_4$	C 67,35 H 6,00	67,88 5,98	B
50	Äthanol-H_2O (amorph)	$C_{23}H_{22}O_5N_4$	N 12,90	12,90	[20]

Carbonyl-bis-(glycinhydrazid) (XI, $R = R_1 = H$). a) Durch Hydrazinolyse des Hydantoin-3-essigsäure-äthylesters. 1,86 g Hydantoin-3-essigsäure-äthylester erhitzten wir in einer Lösung von 2,5 g Hydrazinhydrat (5 Mol) in 8 ml absol. Äthanol 2 Stdn. am siedenden Wasserbad. Dabei schied sich ein Niederschlag ab, der nach dem Kühlen abgesaugt wurde. Ausbeute 1,82 g (89% d. Th.). Aus Äthanol-Wasser Blättchen. Schmp. 210 bis 212° (Zers.).

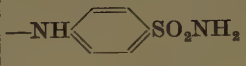
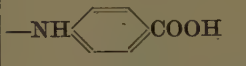
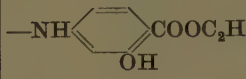
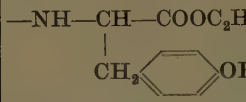
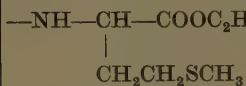
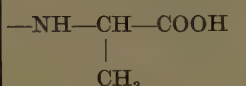
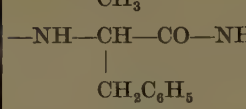
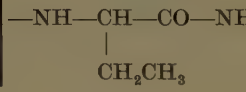
$C_5H_{12}O_3N_6$. Ber. N 41,17. Gef. N 40,58.

b) Durch Hydrazinolyse des Carbonyl-bis-glycinesters XVI. 1,16 g XVI wurden in der Hitze in 10 ml absol. Äthanol gelöst und mit 1,0 g Hydrazin-

[20] In diesem Falle wurde in wäßriger Lösung unter Zusatz von $NaHCO_3$ gekuppelt.

Tabelle

5,5-Diphenyl-hydantoin-3-essigsäure-peptide

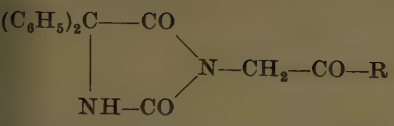
Nr.	R	Schmp.[19] °C
1		285—287 (Zers.)
2		312—315 (Zers.)
3		260—261
4		117—120 (Zers.)
5		148—151
6		174—179
7		175—177
8		168—171

hydrat (4 Mol) versetzt. Nach einiger Zeit hatte sich ein Niederschlag abgeschieden, der durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht wurde. Nachdem zur quantitativen Umwandlung des Esters in das Hydrazid noch 2mal in derselben Weise verfahren worden war, wurde abgesaugt und mit Äthanol gewaschen. Ausbeute 0,95 g (96% d. Th.). Aus Äthanol-Wasser Blättchen. Schmp. 210 bis 212° (Zers.). Keine Depression im Mischschmp. mit dem nach a gewonnenen Produkt.

Das Dihydrazid lieferte nach mehrstündigem Erhitzen mit konz. HCl, Abdampfen im Vak., Aufnehmen in Wasser und Extraktion der wäßr. Lösung mit Äther Hydantoin-3-essigsäure.

*Carbonyl-bis-(glycyl-*DL*-methionin-äthylester) (XII, $R = R_1 = H$, $R_2 = CH_2CH_2SCH_3$).* 0,5 g obigen Dihydrazids haben wir in 3 ml konz. HCl + 5 ml Wasser gelöst und unter Kühlen und Rühren mit einer Lösung von 0,35 g $NaNO_2$ (2 Mol) in 2 ml Wasser diazotiert. Anschließend wurde

3.



Ausbeute in % d. Th.	Umgelöst aus	Summenformel	Analysen		Aufarbeitung
			ber.	gef.	
86	Äthanol (Körner)	$C_{23}H_{20}O_5N_4S$	N 12,07	12,32	A 1
87	Äthanol-H_2O (derbe Nadeln)	$C_{24}H_{19}O_5N_3$	N 9,79	9,91	A 2
60	Äthanol (Körner)	$C_{26}H_{23}O_6N_3$	N 8,88	9,30	A 2
84	$CHCl_3$-Äther-Petroläther (amorph)	$C_{28}H_{27}O_6N_3$	OC_2H_5 8,98	9,12	B
84	$CHCl_3$-Äther-Petroläther (Nadeln)	$C_{24}H_{27}O_5N_3S$	N 8,94	9,05	Kupplung über Azid
32	Äthanol-Äther-Petroläther (Blättchen)	$C_{20}H_{19}O_5N_3$	N 11,02	11,68	[20]
95	Äthanol-Äther-Petroläther (Körner)	$C_{37}H_{36}O_6N_4$	C 70,24 H 5,74	70,58 5,84	B
92	Äthanol-Äther (Nadeln)	$C_{27}H_{31}O_7N_5$	OC_2H_5 8,38	8,50	A 2

ie klare Lösung in der Kälte mit einem Gemisch von Essigester und Äther urchgeschüttelt, die Lösungsmittel nacheinander mit Bikarbonatlösung nd kaltem Wasser ausgeschüttelt, hierauf über Na_2SO_4 kurz getrocknet nd die so behandelte Essigester-Ätherlösung des Diazids zu einer Lösung on 0,8 g (2 Mol) DL-Methionin-äthylester in 5 ml Essigester gegeben.

Nach 12stündigem Stehen bei 0° wurde mit verd. HCl, Bikarbonatlösung nd Wasser gewaschen und nach dem Trocknen im Vak. abgedampft. Rückand 0,18 g (15% d. Th.). Aus Äthanol-Äther Nadeln. Schmp. 148 bis 150°.

$C_{19}H_{34}O_7N_4S_2$. Ber. C 46,14, H 6,92. Gef. C 46,16. H 6,54.

Carbonyl-bis-(glycyl-p-amino-benzoesäure). 0,5 g Dihydrazid wurden, wie en ausgeführt, diazotiert und die Lösung des Azids mit einer Lösung von 7 g PAB (2 Mol) in 5 ml Essigester versetzt. Nach Stehen bei 0° hatte ch nach 12 Stdn. ein Niederschlag abgeschieden, der abgesaugt und aus

viel Äthanol umgelöst wurde. Ausbeute 0,25 g (25% d. Th.). Körnchen Schmp. 218 bis 220° (Zers.). Aus der Mutterlauge konnte keine Substanz mehr isoliert werden.

$C_{19}H_{18}O_7N_4$. Ber. N 13,52. Gef. N 13,27.

Carbonyl-bis-glycin-monohydrazid (XIII, $R = R_1 = H$). 1,0 g Hydantoin 3-essigsäure haben wir in 15 ml warmen Äthanol gelöst, mit 1,5 g Hydrazin hydrat (5 Mol) versetzt und 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die trübe Lösung wurde im Vak. zur Trockene gebracht, der Rückstand im Exsikkator über H_2SO_4 von überschüssigem Hydrazin befreit, in wenig Wasser gelöst und mit Äthanol bis zur Trübung versetzt. Nach einigem Stehen bei 0° hatten sich 0,11 g Dihydrazid XI ($R = R_1 = H$) vom Schmp. 210 bis 212° ab geschieden, das keine Depression im Mischschmp. mit einer authentischen Probe gab.

Die Mutterlauge wurde erneut im Vak. eingedampft und lieferte 0,9 g glasige Substanz, die nicht zur Kristallisation zu bringen war. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äthanol.

Zur Charakterisierung stellten wir die *Benzalverbindung XIV ($R = = R_1 = H$)* dar. Dazu wurden 0,4 g des glasigen Hydrazinsalzes in 5 ml Wasser gelöst, mit 1 Tropfen verd. H_2SO_4 angesäuert und unter Schütteln portionenweise mit 0,6 g Benzaldehyd (3 Mol) versetzt, wobei bald ein dichter gelblicher Niederschlag ausfiel. Dieser wurde nach einigem Stehen abgesaugt und nach dem Trocknen durch Auskochen mit Äther von beigemengtem Benzalazin befreit. 0,4 g farbloses Pulver (80% d. Th.). Die Reinigung erfolgte durch Lösen in viel heißem Äthanol, Einengen der Lösung und Fällen mit Äther. Körnchen. Schmp. 190 bis 192° (Zers.).

$C_{12}H_{14}O_4N_4$. Ber. N 20,14. Gef. N 20,50.

Carbonyl-[(glycin)-(glycyl-DL-methionin-äthylester)] (XV, $R = R_1 = H$ $R_2 = CH_2CH_2SCH_3$). 0,55 g des oben beschriebenen glasigen Hydrazin salzes haben wir in gewohnter Weise mit 2 Mol $NaNO_2$ diazotiert, die Lösung aus der sich kein Azid abgeschieden hatte, mit Essigester ausgeschüttelt in der üblichen Weise gereinigt und die Lösung des Azids zu einer Lösung von 0,50 g (1,1 Mol) DL-Methionin-äthylester in wenig Essigester gegeben Nach Stehen über Nacht wurde mit verd. HCl und Wasser durchgeschüttelt im Vak. abgedampft und der Rückstand (0,17 g = 20% d. Th.) durch Be handeln mit Chloroform-Äther-Petroläther zur Kristallisation gebracht Stäbchen. Schmp. 140 bis 145°.

$C_{12}H_{21}O_6N_3S$. Ber. Äqu.-Gew. 335. Gef. Äqu.-Gew. 328.

5-Benzyl-hydantoin-3-essigsäure-hydrazid (X, $R = C_6H_5CH_2$, $R_1 = H$). Dieses Hydrazid wurde in 80%iger Ausbeute durch Lösen des 5-Benzyl hydantoin-3-essigsäure-äthylesters in warmem, absol. Äthanol und Versetzen mit 2 Mol Hydrazinhydrat erhalten. Das nach einiger Zeit ausfallende Produkt wurde mehrmals durch Aufwärmen in Lösung gebracht, da ers dann eine quantitative Umwandlung des Esters, der anfänglich mit der Hydrazid mit ausfiel, in das Hydrazid erreicht werden konnte. Aus Methanol Äther Nadeln. Schmp. 166 bis 168°.

$C_{12}H_{14}O_3N_4$. Ber. N 21,37. Gef. N 21,15.

Carbonyl-[(glycinhydrazid)-(DL-phenylalaninhydrazid)] (XI, $R = = CH_2C_6H_5$, $R_1 = H$). Das Dihydrazid konnte durch 3stündiges Erhitzen sowohl des 5-Benzyl-hydantoin-3-essigesters, wie auch des Hydrazids mi

5 Mol Hydrazinhydrat in absol. Äthanol gewonnen werden. Die Ausbeute an dem gewünschten Produkt, das schon während des Erhitzens aus der anfangs klaren Lösung ausfiel und nach dem Erkalten abgesaugt wurde, betrug 89% d. Th. Aus Äthanol-Wasser. Schmp. 192 bis 193°. Leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Äthanol.

$C_{12}H_{18}O_3N_6$. Ber. C 48,90, H 6,16. Gef. C 48,30, H 6,25.

Mehrstündiges Erhitzen mit konz. HCl, anschließendes Abdampfen im Vak. und Extraktion des in verd. HCl aufgenommenen Rückstandes mit Äther lieferte 5-Benzylhydantoin-3-essigsäure VI, die im Mischschmp. mit einer synthetischen Probe keine Depression zeigte.

*Carbonyl-[(glycyl-*L*-tyrosinäthylester)-(*DL*-phenylalanyl-*L*-tyrosinäthylester)] (XII, $R = CH_2C_6H_5$, $R_1 = H$, $R_2 = CH_2C_6H_4OH$).* Das Dihydrazid XI wurde in normaler Weise mit Natriumnitrit diazotiert, das in geringer Menge ausfallende Diazid in Essigester aufgenommen, mit Bikarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat kurz getrocknet und mit einer Lösung von 2 Mol L-Tyrosin-äthylester in Essigester gekuppelt. Die Aufarbeitung erfolgte, wie bereits mehrfach beschrieben. Dabei erhielten wir 42% d. Th. an einem amorphen Produkt, das sich nicht zur Kristallisation bringen ließ.

$C_{34}H_{40}O_9N_4$. Ber. OC_2H_5 13,89. Gef. OC_2H_5 14,39.

Auch die Kupplung mit PAB lieferte nur ein amorphes Produkt, das sich ebenfalls nicht reinigen ließ.

5,5-Diphenyl-hydantoin-3-essigsäure-hydrazid. 1,1 g 5,5-Diphenyl-hydantoin-3-essigsäure-äthylester lösten wir in 10 ml warmem, absol. Äthanol und fügten 0,65 g (4 Mol) Hydrazinhydrat zu. Nach 24 Stdn. wurde die Lösung im Vak. abgedampft und der Rückstand durch Zusatz von Äthanol-Äther zur Kristallisation gebracht. Ausbeute 0,75 g (70% d. Th.). Aus Äthanol-Äther-Petroläther Blättchen. Schmp. 216 bis 218°.

$C_{17}H_{16}O_3N_4$. Ber. N 17,29. Gef. N 16,90.

Behandlung des Esters mit Hydrazinhydrat in der Siedehitze durch mehrere Stdn. führte ebenfalls zu dem Mono-hydrazid vom Schmp. 216 bis 218°. Es war also keine Sprengung des Hydantoinringes eingetreten.

*N-(5,5-Diphenyl-hydantoin-3-acetyl)-*DL*-methionin-äthylester* (Tabelle 3, Nr. 5). 0,64 g obigen Hydrazids suspendierten wir in einer Mischung von 3 ml konz. HCl und 2 ml Wasser und diazotierten mit einer Lösung von 0,14 g (1 Mol) $NaNO_2$ in 2 ml Wasser. Nach einigem Rühren wurde der lichte Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausbeute 0,55 g (83% d. Th.). 0,23 g Azid in 35 ml Essigester gelöst, wurden mit einer Lösung von 0,2 g DL-Methioninäthylester (1,5 Mol) in 3 ml Essigester vereinigt und nach 12stündigem Stehen auf Eis in üblicher Weise aufgearbeitet. Ausbeute 0,27 g (84% d. Th.). Aus Chloroform-Äther-Petroläther Nadeln. Schmp. 148 bis 151° (Zers.).

$C_{24}H_{27}O_5N_3S$. Ber. N 8,94. Gef. N 9,05.

N-(5,5-Diphenyl-hydantoin-3-methylen)-äthylurethan (XVII). 0,22 g 5,5-Diphenyl-hydantoin-3-essigsäureazid wurden mit 10 ml absol. Äthanol 1 Stdn. am siedenden Wasserbad erhitzt und nach 12stündigem Stehen der auskristallisierte Niederschlag abgesaugt. Ausbeute 0,1 g (43% d. Th.). Aus 90%igem Äthanol Körner. Schmp. 233 bis 234° (Zers.).

$C_{19}H_{19}O_4N_3$. Ber. C 64,58, H 5,42. Gef. C 64,51, H 5,40.

Carbonyl-[(glycin)-(glycyl-p-aminobenzoesäure)] (XIX). 0,4 g N-(Hydantoin-3-acetyl)-p-aminobenzoesäure XVIII wurden mit 2,9 ml (2 Mol) 1 n NaOH 2 Stdn. am siedenden Wasserbad erhitzt und der nach dem Abkühlen und Neutralisieren mit konz. HCl ausfallende Niederschlag abgesaugt. Ausbeute 0,36 g (85% d. Th.). Aus Äthanol-Wasser Blättchen. Schmp. 235 bis 236° (Zers.).

$C_{12}H_{13}O_6N_3$. Ber. Äqu.-Gew. 147,6. Gef. Äqu.-Gew. 151.
N 14,23. N 14,17.

Die Mikro-C-, H- und N-Analysen sowie die Halogenbestimmung wurden von Herrn Dr. *G. Kainz* im Mikroanalytischen Laboratorium des II. Chem. Institutes durchgeführt.

Zusammenfassung.

Es wird eine neue Klasse von N-substituierten Peptiden beschrieben, die einer gegebenen Definition zufolge als *Hydantoinpeptide* (HP) bezeichnet werden sollen. Die diesen HP zugrunde liegenden offenkettigen Harnstoffderivate wurden einer etwas eingehenderen Untersuchung unterzogen.

Synthesen von Verbindungen mit konstitutioneller Beziehung zum Emetin.

II. Mitteilung[1]: Synthese des 10,11-Dimethoxy-1,2,3,4,6,7-hexahydro-2-[6′,7′-dimethoxy-1′,2′,3′,4′-tetrahydroisochinolyl-(1′)]-benzpyridocolins und eine zweite Synthese des rac. C-Noremetins.

Von

M. Pailer, K. Schneglberger und W. Reifschneider.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 17. Jan. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 28. Jan. 1952.)

Synthesen mit dem Ziel, Substanzen mit Emetinwirksamkeit zu erhalten, wurden schon vielfach durchgeführt. Man leitete dabei die synthetisierten Produkte teils von der alten hypothetischen Emetinformel ab, teils synthetisierte man aber auch Verbindungen, die mit der Konstitution des Naturstoffes keinerlei Zusammenhänge erkennen lassen[2].

Da nunmehr die Konstitution des Emetins eindeutig geklärt ist[3], erschien uns die Synthese von Verbindungen, die gewisse konstitutionelle Zusammenhänge mit der richtigen Formel des Emetins (I) zeigen, aus verschiedenen Gründen interessant, einerseits wegen einer möglichen

---

[1] I. Mittlg.: *M. Pailer* und *H. Strohmayer*, Mh. Chem. **82**, 1125 (1951).

[2] Eine Zusammenfassung dieser Arbeiten findet sich in: *Th. A. Henry*, The Plant Alkaloids, IVth Edition. Philadelphia: P. Blackiston's Son a. Co. 1949. — Ferner *M. Pailer*, Brechwurzelalkaloide, Fortschr. Chem. organ. Naturstoffe **8**, 303 (1951). — Siehe auch *J. D. Fulton, L. P. Joynes, H. King, M. Osbond* und *Jean Wright*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. B **137**, 339—366 (1950); Chem. Zbl. **1951 II**, 375. — *J. H. Burckhalter* und *W. H. Edgerton*, J. Amer. chem. Soc. **73**, 4837 (1951). — *D. M. Hall, S. Mahboob* und *E. E. Turner*, J. chem. Soc. London **1950**, 1842.

[3] *E. Späth* und *M. Pailer*, Mh. Chem. **78**, 348 (1948). — *M. Pailer*, ibid. **79**, 128, 331 (1948). — *M. Pailer* und *L. Bilek*, ibid. **79**, 135 (1948). — *M. Pailer* und *K. Porschinski*, ibid. **80**, 94, 101 (1949). — *A. R. Battersby* und *J. T. Openshaw*, Exper. **5**, 398 (1949); J. chem. Soc. London **1949**, 3207; Exper. **6**, 387 (1950).

Emetinwirksamkeit solcher, voraussichtlich leichter zugänglichen Verbindungen, anderseits deshalb, weil an diesen Modellsynthesen wertvolle Erfahrungen in Hinblick auf die Synthese des Emetins selbst gewonnen werden können. In einer kürzlich erschienenen Mitteilung hat der eine von uns gemeinsam mit *H. Strohmayer*[1] über die Synthese des von uns so benannten rac. C-Noremetins ([10,11-Dimethoxy-1,2,3,4,6,7-hexahydrobenzpyridocolyl-(2)]-[6′,7′-dimethoxy-1′,2′,3′,4′-tetrahydroisochinolyl-(1′)]-methan) (Ia) berichtet, einer Verbindung, welche sich in der Konstitutionsformel durch das Fehlen der Äthylgruppe vom Emetin unterscheidet. (Die sterischen Verhältnisse wurden vorläufig nicht berücksichtigt.)

In der vorliegenden Arbeit wird nun die Synthese des 10,11-Dimethoxy-1,2,3,4,6,7-hexahydro-2-[6′,7′-dimethoxy-1′,2′,3′,4′-tetrahydroisochinolyl-(1′)]-benzpyridocolins (II) beschrieben, dessen Formel sich in gleicher Weise von der Emetinformel durch den Mindergehalt der Äthylgruppe sowie durch Fehlen der die beiden Ringsysteme verbindenden Methylengruppe unterscheidet.

Zugleich konnten wir auch, ausgehend von einer Zwischenstufe dieser Synthese, einen weiteren neuen Weg zur Darstellung des oben erwähnten rac. C-Noremetins (Ia) finden.

Verbindung (II) wurde aus Homoveratrylbromid und Isonicotinsäureäthylester aufgebaut. Homoveratrylbromid erhielten wir nach der Vorschrift von *S. Sugasawa*[4] und den dazu notwendigen Homoveratrylalkohol nach den unvollständigen Angaben von *J. S. Buck*[5]. Wir haben diese Synthese näher studiert und die Methode unserer Darstellung im experimentellen Teil beschrieben.

Isonicotinsäureäthylester wurde durch Verestern von Isonicotinsäure mit absolutem Äthanol unter kontinuierlicher Wasserentfernung nach einem eigenen Verfahren dargestellt, da nach den in der Literatur gefundenen Vorschriften[6] unbefriedigende Ausbeuten erhalten wurden.

Diese beiden Ausgangsstoffe wurden zu einem quartären Bromid (III), am besten ohne Lösungsmittel, in vorzüglicher Ausbeute kondensiert und dieses Kondensationsprodukt in alkalischer Lösung mit Kaliumhexacyanoferrat^{III} zum Pyridon (IV) oxydiert.

Parallel damit wurde versucht, auch Homoisonicotinsäureäthylester (Pyridyl-4-essigsäureäthylester) mit Homoveratrylbromid nach der Kondensation zu oxydieren. Dabei trat regelmäßig beim Zusatz von Lauge spontane Verharzung ein.

Das Pyridon (IV) ließ sich sowohl katalytisch als auch mit Natriumamalgam zu der Piperidoncarbonsäure (V) hydrieren, doch waren sowohl

[4] *Shigehiko Sugasawa.* J. pharmac. Soc. Japan **57**, 296—300 (1937).
[5] *J. S. Buck,* J. Amer. chem. Soc. **53**, 2193 (1930).
[6] *La Forge,* J. Amer. chem. Soc. **50**, 2479 (1928).

die katalytische Hydrierung wegen der schlechten Löslichkeit der Säure als auch die Amalgamreduktion wegen der unbefriedigenden Ausbeuten für die präparative Verwendung nicht geeignet. Aus diesem Grunde wurde die Säure (IV) mit Diazomethan verestert und ihr Methylester (IVa) katalytisch zum Piperidoncarbonsäureester (Va) hydriert. Veresterung und Hydrierung verliefen praktisch quantitativ. Der Ringschluß mit Phosphoroxychlorid zum quartären Chlorid (VI) gelang mit etwa 60%iger Ausbeute, was an einer Hydrierung des öligen Reaktionsproduktes nach Entfernen des überschüssigen Phosphoroxychlorids erkannt wurde. Die Abtrennung des cyclisierten Produktes von nicht umgesetzten Ausgangsstoffen war erst möglich, als nach zahlreichen vergeblichen Trennungsversuchen gefunden wurde, daß nach saurer Verseifung des Esters (VI) und Pufferung der Mineralsäure mit Natriumacetat, durch Zusatz einer überschüssigen Kaliumjodidlösung das quartäre Jodid (VII) in guter Ausbeute gefällt werden konnte. [Für dieses Salz wurde auch Formel (VIII) in Erwägung gezogen, doch erscheint (VII) wahrscheinlicher.] Es war somit leicht zu reinigen und wurde mit frisch gefälltem Silberchlorid wieder in das quartäre Chlorid (VIIa) rückgeführt. Dieses konnte mit Platin und Wasserstoff quantitativ zum Hydrochlorid des 10,11-Dimethoxy-1,2,3,4,6,7-hexahydro-2-carboxy-benzpyridocolins (IX) hydriert werden.

Damit war der eine Teil, das tricyclische Ringsystem des Noremetins, aufgebaut. Die nächste Stufe der Synthese, die Darstellung der Verbindung (X), wurde sowohl durch Kondensation der Säure (IX) mit Homoveratrylamin, als auch durch Umsetzung des entsprechenden Säurechlorids (IXa) mit Homoveratrylamin erreicht. Der zweite Weg war vorteilhafter. Durch Ringschluß mittels Phosphoroxychlorid wurde Verbindung (XI) und daraus durch Hydrierung mit Platin und Wasserstoff in Eisessig Verbindung (II) erhalten.

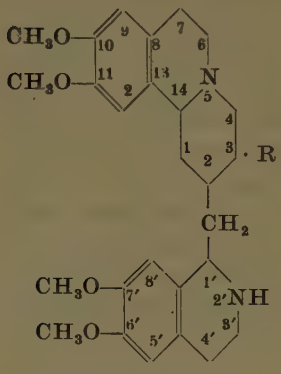
Das rac. C-Noremetin (Ia) war aus Verbindung (IX) durch einen Säureaufbau (nach *Arndt-Eistert*) zugänglich[7].

In erster Stufe wurde aus dem Säurechlorid (IXa) mit Diazomethan das Diazoketon (IXd) dargestellt. Bei Zusatz von Homoveratrylamin zur alkoholischen Lösung des Diazoketons entwickelte sich unter der katalytischen Wirkung von Silber reichlich Stickstoff. Die Trennung der zahlreichen Reaktionsprodukte gestaltete sich anfänglich schwierig. Durch fraktionierte Destillation im Kugelrohr konnte, durch den hohen Siedepunkt des Homoamides (XII) ermöglicht, eine Abtrennung erreicht werden. Ringschluß mit Phosphoroxychlorid ergab die Base (XIII), welche mittels Platin und Wasserstoff zum rac. C-Noremetin (Ia) hydriert wurde.

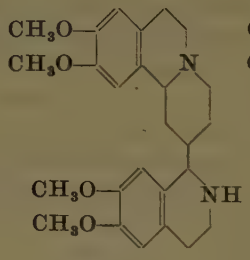
[7] Vgl. *S. Sugasawa* und *K. Kobayashi*, J. pharmac. Soc. Japan **69**, 85 (1949); Chem. Abstr. **44**, 1514 (1950).

Zum Vergleich unserer Substanz mit dem von *M. Pailer* und *H. Strohmayer* erhaltenen rac. C-Noremetin (Ia) wurden die Hexachloroplatinate dargestellt. Sie waren nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identisch.

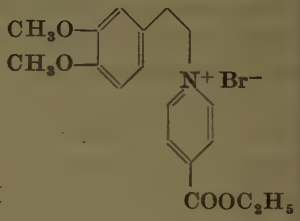
Auch der Aufbau, ausgehend von der Säure (IX) über Ester, Alkohol, Chlorid, Nitril zur Homosäure scheint möglich, da der Methylester (IXb) aus dem Hydrochlorid der Carbonsäure (IX) (durch Zusatz von überschüssigem Diazomethan erhalten), mit Lithiumaluminiumhydrid leicht zum Alkohol (IXc) reduzierbar war.



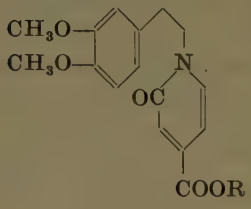
(I) $R = C_2H_5$
(Ia) $R = H$



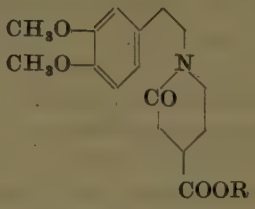
(II)



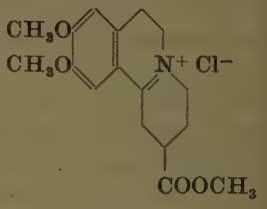
(III)



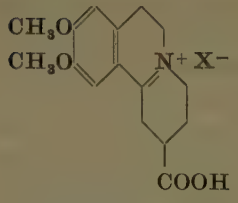
(IV) $R = H$
(IVa) $R = CH_3$



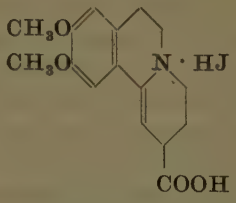
(V) $R = H$
(Va) $R = CH_3$



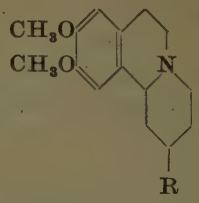
(VI)



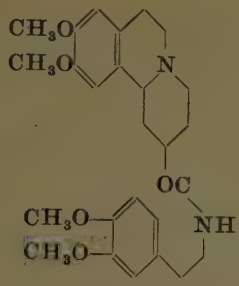
(VII) $X^- = J^-$
(VIIa) $X^- = Cl^-$



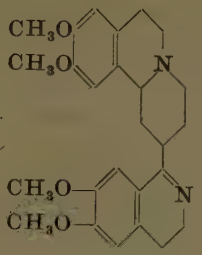
(VIII)



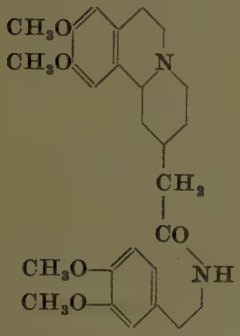
(IX) R = COOH
(IXa) R = COCl
(IXb) $R = COOCH_3$
(IXc) $R = CH_2OH$
(IXd) $R = COCHN_2$



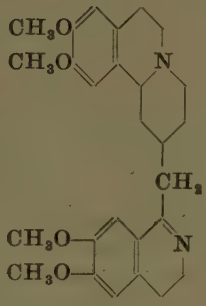
(X)



(XI)



(XII)



(XIII)

Experimenteller Teil.

Isonicotinsäureäthylester.

10 g Isonicotinsäure, 40 g Äthanol absol. und 60 ml Benzol absol. wurden mit 9,5 g konz. Schwefelsäure versetzt. Auf den Kolben mit diesem Gemisch wurde ein *Soxhlet*-Extraktor aufgesetzt, welcher in einer Filterhülse 15 g geglühtes Magnesiumsulfat enthielt. Nun wurde 5 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch auf fein zerstoßenes Eis gegossen. Unter Kühlung des Gefäßes mit einer Eis-Kochsalzmischung wurde nun mit etwas mehr als der zur Neutralisation erforderlichen Menge Soda in kleinen Portionen versetzt. Die Temp. stieg dabei nicht über — 5°. Nach dem Schmelzen des Eises wurde das Benzol abgetrennt und die wäßr. Schicht noch 4mal mit Benzol ausgeschüttelt. Das Benzol wurde getrocknet, abdestilliert und der zurückgebliebene Ester im Vak. destilliert. $Sdp._{12}$ 115°; Ausbeute 12 g.

Homoveratrylalkohol (3,4-Dimethoxy-β-phenyläthylalkohol).

32 g Homoveratrylamin wurden in 600 ml 25%iger Essigsäure gelöst. Dazu wurde in einem Guß eine Lösung von 15 g Natriumnitrit in 50 ml Wasser ohne Kühlung zugegossen. Eine halbe Std. lang wurde die Lösung bei Zimmertemp. stehen gelassen und anschließend 1 Std. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach erschöpfender Extraktion mit Äther wurde die Ätherlösung unter Kühlung durch mehrmaliges Ausschütteln mit 10%iger Lauge von der Essigsäure befreit, mit Wasser gewaschen, der Äther abgedampft

und der Rückstand destilliert. Sdp.$_{0,1}$ 140 bis 150° (Luftbad). Ausbeute 26 g.

Nach längerem Stehen erstarrte das gelbliche Öl zu weißen Kristallen vom Schmp. 27°.

N-(3′,4′-Dimethoxyphenyläthyl)-4-carbäthoxypyridiniumbromid (III).

4,5 g Isonicotinsäureäthylester und 7,3 g Homoveratrylbromid, beide frisch destilliert, wurden unter Feuchtigkeitsausschluß auf dem Wasserbad erhitzt. Nach einigen Stdn. begann unter Gelbfärbung die Ausscheidung des quartären Salzes in gelben Nadeln. Nach 2tägigem Erhitzen wurden die Kristalle abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vak. getrocknet. So wurden 10,5 g der schön kristallisierten quartären Verbindung (III) erhalten, welche sich aus Alkohol umkristallisieren ließ. Schmp. 190°.

$C_{18}H_{22}O_4NBr$. Ber. OCH_3 23,4. Gef. OCH_3 23,3.

N-(3′,4′-Dimethoxyphenyläthyl)-4-carboxy-α-pyridon (IV).

6 g quartäres Bromid (III) wurden in 60 ml Wasser gelöst und mit einer Lösung von 6 g Natriumhydroxyd in 30 ml Wasser versetzt, wobei Braunfärbung der vorher gelben Lösung eintrat. In einem offenen Gefäß wurde nun unter kräftigem Rühren innerhalb 1 Std. eine kalt gesättigte wäßr. Lösung von 21 g Kaliumhexacyanoferrat^{III} zugetropft. Nach Beendigung des Zutropfens wurde noch 2 Stdn. weitergerührt und dann mit Essigsäure bis zur sauren Reaktion gegen Lackmus angesäuert. Nach mehrstündigem Stehen im Eiskasten wurden ockergelbe, feine Kristalle erhalten, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurden. Nach dem Trocknen auf dem Wasserbad betrug die Ausbeute 2,6 g. Ein weiterer, wesentlich geringerer Anteil konnte noch durch erschöpfende Extraktion der Mutterlaugen mit Äther erhalten werden (0,4 g). Die Säure (IV) wurde ungereinigt weiterverwendet. Eine Probe wurde aus wenig Methanol umkristallisiert; weiße Kristalle vom Schmp. 245°.

$C_{16}H_{17}O_5N$. Ber. C 63,40, H 5,65, OCH_3 20,4.
Gef. C 63,19, H 5,76, OCH_3 20,3.

Darstellung des Methylesters der Säure (IV).

3 g der Carbonsäure (IV) wurden in 20 ml absol. Methanol aufgeschlämmt und mit einer ätherischen Diazomethanlösung im Überschuß versetzt. Die Säure ging innerhalb von 20 Min. unter anfänglich lebhafter Stickstoffentwicklung in Lösung. Nach einigen Stdn. wurde filtriert und die klare, gelbe Lösung bis zur Sirupkonsistenz eingedampft. Nach mehrstündigem Stehen im Eiskasten kristallisierte der Ester aus. Die Kristalle wurden scharf abgesaugt. Sie wogen 3,4 g und wurden direkt weiterverwendet. Der aus viel Petroläther umkristallisierte Ester (IVa) bildet weiße Kristallplättchen vom Schmp. 114 bis 115°.

$C_{17}H_{19}O_5N$. Ber. OCH_3 29,3. Gef. OCH_3 29,3.

Katalytische Reduktion des Esters (IVa) zum N-(3′,4′-dimethoxyphenyläthyl)-4-carbomethoxy-α-piperidon (Va).

10 g des Pyridoncarbonsäureesters (IVa) wurden in 250 ml Methanol gelöst und unter Verwendung von 0,7 g PtO_2 nach *Adams* bei 30° katalytisch hydriert. Die berechnete Wasserstoffaufnahme war 1415 ml, die verbrauchte

1295 ml (beides für 0°, 760 Torr). Nach Beendigung der Hydrierung wurde der Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel am Wasserbad, zum Schluß im Vak. abdestilliert. Aus dem zähen, braunen Rückstand kristallisierte nach längerem Stehen im Eiskasten der hydrierte Ester (Va) in großen Kristallen aus. Durch Trocknen an der Luft wurden die letzten Reste von Methanol entfernt. Ausbeute 9,8 g; Schmp. nach 2maligem Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther 90 bis 91°.

$C_{17}H_{23}O_5N$. Ber. C 63,60, H 7,16, OCH_3 29,0.
Gef. C 63,79, H 7,22, OCH_3 29,1.

Reduktion der Säure (IV) mit Natriumamalgam.

4 g Pyridoncarbonsäure (IV) wurden in einer Natronlauge aus 5 g NaOH und 300 ml Wasser gelöst und am siedenden Wasserbad mit 600 g 2%igem Natriumamalgam unter kräftigem Rühren reduziert. Das Amalgam wurde innerhalb 6 Stdn. in kleinen Portionen eingetragen, verdampfendes Wasser laufend ergänzt. Nach Beendigung der Reduktion wurde vom Hg abgetrennt, mit verd. Salzsäure bis zu einem pH von 3 bis 4 angesäuert und im Eiskasten über Nacht stehen gelassen. Aus der Lösung war dann die Säure in feinen Nädelchen ausgefallen (1,6 g). Sie wurde abfiltriert und die Mutterlauge im Vak. bis zur Trockene eingedampft. Der Salzrückstand wurde mit Äther erschöpfend extrahiert. Nach Verdampfen des Äthers wurden so weitere 1,1 g Säure erhalten. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verd. Methanol schmolzen die weißen Kristalle der Säure (V) konstant bei 186°.

$C_{16}H_{21}O_5N$. Ber. OCH_3 20,2. Gef. OCH_3 19,9.

Methylester der Säure (V).

3 g der Säure (V) wurden in einer Lösung von Diazomethan in Äther-Methanol in kleinen Portionen eingetragen. Unter lebhafter N_2-Entwicklung ging die Säure in Lösung. Nach 2 Stdn. wurde vom festen Rückstand abfiltriert, das Lösungsmittel bei 12 Torr vertrieben und das zurückgebliebene gelbe Öl im Vak. destilliert. $Sdp._{0,5}$ 190 bis 200° (Luftbad). Die Ausbeute war fast quantitativ, der Schmp. des aus Benzol-Petroläther umgelösten Esters lag bei 90 bis 91°. Die Verbindung erwies sich mit dem durch katalytische Hydrierung erhaltenen und vorher beschriebenen Ester (Va) identisch.

$C_{17}H_{23}O_5N$. Ber. C 63,60, H 7,16, OCH_3 29,0.
Gef. C 63,96, H 7,18, OCH_3 28,7.

Ringschluß des Esters (Va) zum 10,11-Dimethoxy-1,2,3,4,6,7-hexahydro-2-carboxy-benzpyridocoliniumjodid (VII).

5 g Ester (Va) wurden in 40 ml absol. Benzol gelöst, mit 15 ml frisch destilliertem Phosphoroxychlorid versetzt und unter Feuchtigkeitsausschluß 3 Stdn. am siedenden Wasserbad erhitzt. Danach wurden Benzol und Phosphoroxychlorid durch Abdestillieren im Vak. entfernt. Zur Verseifung der Estergruppe wurde das quartäre Chlorid in 15 ml Wasser gelöst und 6 Stdn. im offenen Gefäß auf dem Wasserbad erwärmt. Die gelbe Lösung der Säure wurde dann zur Pufferung mit festem Natriumacetat versetzt und eine konz. wäßr. Lösung von 4 g Kaliumjodid zugegeben. Nach kurzer Zeit schieden sich hellbraune Kristalle des Jodids (VII) als dichter Niederschlag aus. Zur Vervollständigung der Fällung wurde über Nacht in den Eiskasten gestellt. Das quartäre Jodid (VII) wurde abgesaugt, 2mal mit

wenig Wasser nachgewaschen und getrocknet. Durch Einengen der Mutterlauge konnte noch ein weiterer, geringerer Anteil gewonnen werden. Die Verbindung war in Methanol, Äthanol und Wasser mäßig, in Chloroform und Aceton gut löslich. Nach 2maligem Umlösen aus Wasser war der Schmp. von 207 bis 209° konstant. Die Ausbeute betrug 4,6 g.

$C_{16}H_{20}O_4NJ$. Ber. OCH_3 14,9, J 30,5. Gef. OCH_3 14,8, J 30,9.

Umwandlung des quartären Jodids (VII) in das quartäre Chlorid (VIIa) und Hydrierung zum Hydrochlorid des 10,11-Dimethoxy-1,2,3,4,6,7-hexahydro-2-carboxy-benzpyridocolins (IX).

2 g des Jodids (VII) wurden in 60 ml Wasser gelöst und portionenweise mit dem 3fachen der berechneten Menge AgCl (frisch gefällt) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf dem Wasserbad unter Rühren und Zerdrücken des AgCl 1 Std. digeriert, dann 2mal durch ein Blaubandfilter filtriert und schließlich direkt in dieser Lösung, nach Zusatz eines Tropfens Salzsäure mit Pt nach *Adams* katalytisch hydriert. Es wurden 112 ml Wasserstoff aufgenommen. Ber. 107,5 ml (0°, 760 Torr). Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde die wäßr. Lösung bei 12 Torr eingedampft und nach Abnahme auf ein Drittel des Volumens mit der gleichen Menge eines Gemisches aus 2 Teilen Alkohol und 1 Teil Benzol versetzt. Diese Zugabe wurde nach weitgehendem Einengen nochmals wiederholt. Das so gewonnene Hydrochlorid von (IX) war fein kristallin und ließ sich leicht aus dem Kolben entfernen. Ausbeute 1,4 g. Umkristallisiert aus verd. Äthanol, Schmp. 175 bis 178°.

$C_{16}H_{21}O_4N \cdot HCl$. Ber. OCH_3 19,0. Gef. OCH_3 19,4.

3',4'-Dimethoxyphenyläthylamid der 10,11-Dimethoxy-1,2,3,4,6,7-hexahydrobenzpyridocolin-2-carbonsäure (X).

a) Säurechlorid (IXa). 0,5 g des Hydrochlorids der Säure (IX) wurden mit 3 ml Thionylchlorid und 5 ml absol. Benzol versetzt. Unter Aufschäumen und schwacher Gelbfärbung ging das Hydrochlorid in Lösung. Es wurde 30 Min. auf 60° erwärmt und hierauf im Vak. zur Trockene gedampft. Es blieb eine weiße, kristalline Substanz zurück.

b) Säureamid (X). Das Hydrochlorid des Säurechlorids (IXa) wurde in 10 ml absol. Chloroform gelöst, zu einer Lösung von 2 g Homoveratrylamin in 5 ml absol. Chloroform gegossen und 1 Std. unter Rückfluß gekocht. Die Chloroformlösung wurde 5mal mit 5%iger Essigsäure und 1mal mit 5%iger Sodalösung ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen des Chloroforms blieb das Reaktionsprodukt (X) als gelb gefärbtes Öl zurück. Ausbeute 0,7 g. Die Substanz ließ sich bei 300 bis 320° (Luftbad)/0,005 mm destillieren.

$C_{26}H_{34}O_5N_2$. Ber. OCH_3 27,3. Gef. OCH_3 27,0.

Ringschluß des Amides (X) zum 10,11-Dimethoxy-1,2,3,4,6,7-hexahydro-2-[6',7'-Dimethoxy-3',4'-dihydroisochinolyl-(1')]-benzpyridocolin (XI).

Das rohe Homoveratrylamid (X) (0,7 g) wurde in 10 ml absol. Chloroform gelöst, 5 ml Phosphoroxychlorid hinzugefügt und 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vak. wurde der Rückstand in verd. Salzsäure gelöst, die Lösung filtriert und mit Äther ausgeschüttelt. Hierauf wurde mit Sodalösung alkalisiert und mit Chloroform ausgeschüttelt. Dieser Auszug wurde getrocknet, das Chloroform im Vak. entfernt und der

Rückstand im Kugelrohr destilliert. Sdp. $_{0.005}$ 270° (Luftbad). Es wurden 0,07 g eines gelben, erstarrenden Öles erhalten (XI).

$C_{26}H_{32}O_4N_2$. Ber. OCH_3 28,4. Gef. OCH_3 28,1.

10,11-Dimethoxy-1,2,3,4,6,7-hexahydro-2-[6',7'-dimethoxy-1',2',3',4'-tetrahydroisochinolyl-(1')]-benzpyridocolin (II).

9,0 mg der Dihydroverbindung (XI) wurden mit 5 mg PtO_2 nach *Adams* in 5 ml Eisessig hydriert. Die Wasserstoffaufnahme betrug 452 mml. Ber. 462 mml (0°, 760 Torr). Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde der Eisessig im Vak. verdampft, die Base in Chloroform aufgenommen und die Lösung mit Sodalösung ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Lösungsmittels wurde die Substanz in ein Kugelrohr gebracht und im Hochvak. destilliert. Sdp.$_{0,005}$ 260° (Luftbad), hellgelbes Öl (II).

$C_{26}H_{34}O_4N_2$. Ber. C 71,23, H 7,79. Gef. C 70,94, H 8,02.

10.11-Dimethoxy-1,2,3,4,6,7-hexahydro-2-diazoacetyl-benzpyridocolin (IXd).

Das Säurechlorid (IXa), aus 0,7 g des Hydrochlorids der Säure (IX), wurde in 20 ml absol. Methylenchlorid gelöst und tropfenweise unter kräftigem Rühren einer überschüssigen ätherischen Diazomethanlösung zugesetzt. Unter lebhafter N_2-Entwicklung schied sich eine weiße, kristalline Substanz aus. Es wurde noch 4 Stdn. weitergerührt, darauf rasch abgesaugt und die Kristalle in einen Exsikkator gebracht. Das Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand ebenso wie die rohen Kristalle weiterverwendet. Das Diazoketon (IXd) ist löslich in Alkohol und Chloroform. Schlecht löslich in Äther und Dioxan.

3',4'-Dimethoxy-β-phenyläthylamid der *10,11-Dimethoxy-1,2,3,4,6,7-hexahydrobenzpyridocolyl-2-essigsäure (XII).*

Das rohe Diazoketon (IXd) wurde mit 5 g Homoveratrylamin in 40 ml absol. Alkohol gelöst, auf 60° erwärmt und 0,2 g Silbernitrat (gelöst in 2 ml wäßr. Alkohol) zugegeben und gut gerührt. Die Temp. wurde gesteigert und nach $^1/_2$ Std. bei siedendem Wasserbad abermals 0,1 g $AgNO_3$ (in 1 ml wäßr. Alkohol) zugesetzt. Bei dieser Temp. wurde noch 5 Stdn. weitergerührt, dann über Nacht stehen gelassen, das Silberoxyd abfiltriert und das Lösungsmittel abgedampft. Der Rückstand wurde in Chloroform aufgenommen, 5mal mit 5%iger Essigsäure und 1mal mit 5%iger Sodalösung ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen wurde das Chloroform abgedampft und alles unterhalb 240° (Luftbad)/0,005 mm Siedende abdestilliert. Rückstand 0,3 g (XII).

Dehydro-Noremetin (XIII).

Der Rückstand des *Arndt-Eistert*-Aufbaues (XII) wurde mit 6 ml Phosphoroxychlorid und 8 ml absol. Chloroform 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wurde im Vak. entfernt, der Rückstand in verd. Salzsäure aufgenommen, filtriert und mit Äther ausgeschüttelt. Die salzsaure Lösung wurde mit Soda alkalisch gemacht und die ausgeschiedene Base mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Extrakt wurde in einem Kugelrohr destilliert. Es destillierte bei 240 bis 250° Badtemp./0,005 mm ein gelbes Öl über, welches beim Erkalten erstarrte. Ausbeute 0,04 g.

$C_{27}H_{34}O_4N_2$. Ber. OCH_3 27,5. Gef. OCH_3 27,4.

Rac. C-Noremetin (Ia).

27,9 mg Dehydronoremetin (XIII) wurden mit 8 mg PtO_2 nach *Adams* in 5 ml Eisessig hydriert. Die Verbindung nahm 1298 mml Wasserstoff auf. Ber. 1383 mml (0°, 760 Torr). Nach 80 Min. war die Hydrierung beendet. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Abdampfen des Eisessigs wurde die Substanz im Kugelrohr destilliert. Bei einer Luftbadtemp. von 250 bis 260°/0,005 mm ging ein leicht gelbes Öl über, welches zu einem festen Glas erstarrte.

$C_{27}H_{36}O_4N_2$. Ber. C 71,65, H 8,02. Gef. C 71,63, H 8,05.

Chloroplatinat des rac. C-Noremetins. Noremetin (Ia) wurde in verd. Salzsäure gelöst und mit einem Überschuß von Hexachloroplatinsäure versetzt. Es fiel sofort ein pulverfeiner, hellgelber Niederschlag aus, welcher mit Wasser gewaschen und mehrere Stdn. bei 60° getrocknet wurde. Das Salz beginnt bei 235° zu dunkeln, bei 238° zu schmelzen und ist bei 243° durchgeschmolzen.

Methylester des 10,11-Dimethoxy-1,2,3,4,6,7-hexahydro-2-carboxy-benzpyridocolins (IXb).

Das Hydrochlorid der Säure (IX) (0,5 g) wurde in wenig Methanol gelöst und eine ätherische Lösung von Diazomethan im Überschuß zugesetzt. Nach Stehen über Nacht wurde von ausgeschiedenem Polymethylen abfiltriert, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand im Hochvak. destilliert. $Sdp._{0,005}$ 170° (Luftbad), gelbes Öl (IXb). Die Verbindung wurde aus Äther umgelöst und so weiße Kristalle vom Schmp. 102° erhalten.

$C_{17}H_{23}O_4N$. Ber. OCH_3 30,4. Gef. OCH_3 30,2.

10,11-Dimethoxy-1,2,3,4,6,7-hexahydro-2-oxymethylen-benzpyridocolin (IXc).

0,5 g des Esters (IXb) wurden in 10 ml absol. Äther gelöst und zu einer Lösung von 0,5 g $LiAlH_4$ in 15 ml absol. Äther zugetropft. Nach 1stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad wurde die zur Zersetzung des $LiAlH_4$ notwendige Menge Wasser (1 ml) zugesetzt und über Nacht stehen gelassen. Der Hydroxydschlamm wurde abfiltriert, das Filter in einen *Soxhlet*-Extraktor gebracht und mit Äther extrahiert. Der Extrakt wurde filtriert, getrocknet, der Äther abgedampft und der Rückstand im Hochvak. destilliert. $Sdp._{0,005}$ 180° (Luftbad).

$C_{16}H_{23}O_3N$. Ber. OCH_3 22,4. Gef. OCH_3 22,0.

Hydrochlorid, Schmp. 231° (Zers.).

$C_{16}H_{23}O_3N \cdot HCl$. Ber. OCH_3 19,8. Gef. OCH_3 19,7.

Der eine von uns *(M. P.)* dankt der Van 't Hoff-Stiftung für eine finanzielle Unterstützung, die vorliegender Arbeit zugute kam.

Herrn Dr. *G. Kainz* sprechen wir unseren wärmsten Dank für die Durchführung der Mikroanalysen aus.

Synthesen von Verbindungen mit konstitutioneller Beziehung zum Emetin.

III. Mitteilung[1]: Synthese von Benzpyrrocolinen und Benzpyridocolinen.

Von

M. Pailer und W. Brandstetter.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 17. Jan. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 28. Jan. 1952.)

Im Zusammenhang mit unseren seinerzeitigen Untersuchungen zur Ermittlung der Konstitution der Brechwurzelalkaloide, die schließlich zu einer eindeutigen Formel des Hauptalkaloids dieser Gruppe, des Emetins führten[2], haben wir verschiedene Benzpyrrocoline und Benzpyridocoline als Modellsubstanzen synthetisiert und deren *Hofmann*schen Abbau studiert. Die Ergebnisse dieser Arbeit, die damals für die Lösung des Naturstoffproblems besonders förderlich waren und wahrscheinlich auch von anderen Gesichtspunkten aus interessant sein dürften, sollen nun veröffentlicht werden. Im folgenden ist die Synthese des 9,10-Dimethoxy-1,2,3,5,6,13-hexahydro-3-methyl-benzpyrrocolins (VIIa), des 9,10-Dimethoxy-1,2,3,5,6,13-hexahydro-2,3-dimethyl-benzpyrrocolins (VIIb), des 10,11-Dimethoxy-1,2,3,4,6,7-hexahydro-4-methylbenzpyridocolins (VIIc) und des 10,11-Dimethoxy-1,2,3,4,6,7-hexahydro-3,4-dimethyl-benzpyridocolins (VIId)[3] beschrieben. Diese Verbindungen ließen sich in guter Ausbeute auf folgendem Weg erhalten[4]: Homoveratrylamin (I) und der

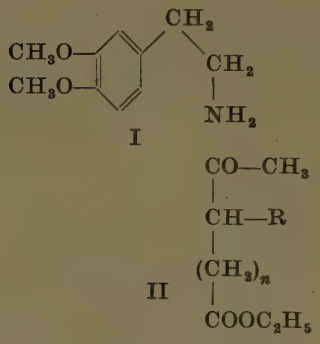
[1] II. Mitteilung: *M. Pailer, K. Schneglberger* und *W. Reifschneider*, Mh. Chem. **83**, 513 (1952).

[2] *E. Späth* und *M. Pailer*, Mh. Chem. **78**, 348 (1948). — *M. Pailer*, ibid. **79**, 128, 331 (1948). — *M. Pailer* und *L. Bilek*, ibid. **79**, 135 (1948). — *M. Pailer* und *K. Porschinski*, ibid. **80**, 94, 101 (1949).

[3] Bezeichnung und Nummerierung nach *H. R. Child* und *F. L. Pyman*, J. chem. Soc. London **1931**, 36.

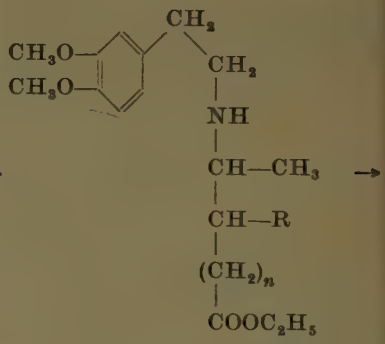
[4] Vgl. D. R. P. 609244 (1935); Frdl. 21/698 (1937). — *S. Sugasawa* und Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 537 (1941). — *A. Skita* und *C. Wulff*, Liebigs Ann. Chem. **453**, 190 (1927); **455**, 17 (1927).

entsprechende Ketosäureester (IIa, b, c, d) wurden in alkohol. Lösung mit Pd-Tierkohle und Wasserstoff behandelt, wobei Kondensation zu den Verbindungen (IIIa, b, c, d) eintrat. Durch Erhitzen dieser Verbindungen auf 180 bis 190° im Vakuum trat Ringschluß zu den entsprechenden Laktamen ein. Diese ließen sich nun in der üblichen Weise durch Kochen mit Phosphoroxychlorid in Toluol ringschließen. Bei der im experimentellen Teil näher beschriebenen Aufarbeitung wurden die Verbindungen (Va, b) und (VIa, b) erhalten.



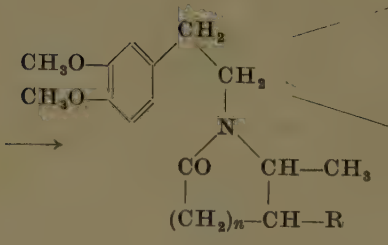
I

II

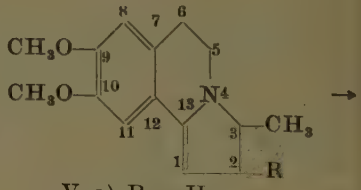


II a) R = H, $n = 1$;
b) R = CH_3, $n = 1$;
c) R = H, $n = 2$;
d) R = CH_3, $n = 2$.

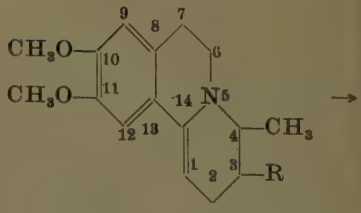
III a) R = H, $n = 1$;
b) R = CH_3, $n = 1$;
c) R = H, $n = 2$;
d) R = CH_3, $n = 2$.



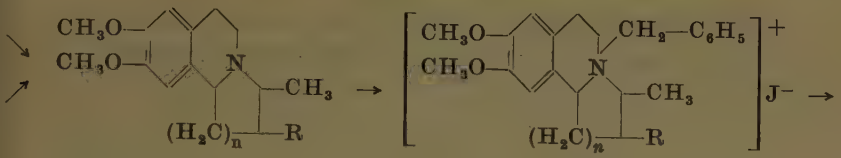
IV a) R = H, $n = 1$;
b) R = CH_3, $n = 1$;
c) R = H, $n = 2$;
d) R = CH_3, $n = 2$.



V a) R = H;
b) R = CH_3.

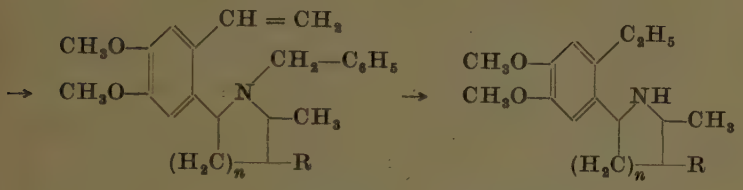


VI a) R = H;
b) R = CH_3.



VII a) R = H, $n = 1$;
b) R = CH_3, $n = 1$;
c) R = H, $n = 2$;
d) R = CH_3, $n = 2$.

VIII a) R = H, $n = 1$;
b) R = CH_3, $n = 1$;
c) R = H, $n = 2$;
d) R = CH_3, $n = 2$.



IX a) R = H, $n = 1$;
b) R = CH_3, $n = 1$;
c) R = H, $n = 2$;
d) R = CH_3, $n = 2$.

X a) R = H, $n = 1$;
b) R = CH_3, $n = 1$;
c) R = H, $n = 2$;
d) R = CH_3, $n = 2$.

Die Doppelbindungen wurden in 50%iger Essigsäure mit Pd-Tierkohle als Katalysator hydriert (VIIa, b, c, d). Die Benzpyrrocolin- und Benzpyridocolinderivate wurden nun durch Behandlung mit Benzyljodid in die entsprechenden Jodbenzylate übergeführt, die über die quartären Ammoniumbasen Aufspaltung der Isochinolinringe zu den Verbindungen (IXa, b, c, d) ermöglichten. Bei der nachfolgenden Hydrierung mit Pd-Tierkohle in 50%iger Essigsäure wurde der Vinylrest zur Äthylgruppe hydriert und gleichzeitig der Benzylrest als Toluol abgespalten, so daß schließlich die Verbindungen (Xa, b, c, d) erhalten wurden.

Experimenteller Teil.

Darstellung der Laktame IVa, b, c, d.

Äquivalente Mengen von Homoveratrylamin (I) und dem entsprechenden Ketosäureester (II) wurden in absol. Alkohol mit Pd-Tierkohle und Wasserstoff behandelt. Bei 55 bis 60° und normalem Druck wurden in 2 bis 5 Tagen 90 bis 100% der berechneten Menge Wasserstoff (1 Mol) aufgenommen. Nach dem Absaugen des Katalysators wurde die Lösung bei 12 Torr auf dem Wasserbad eingedampft. Der Rückstand wurde nun bei 12 Torr 2 Stdn. auf 180 bis 190° erhitzt, um den Laktamring zu schließen, wobei noch vorhandenes Ausgangsmaterial überdestillierte. Da dieses Destillat meist beachtliche Mengen des Kondensationsproduktes enthielt, wurde dieses nochmals vorsichtig fraktioniert. Die so gewonnene Substanz wurde mit der Hauptmenge vereinigt und diese dann 2mal destilliert. Die Ausbeuten lagen zwischen 70 und 80%.

N-(β-3,4-Dimethoxyphenyläthyl)-5-methyl-pyrrolidon-(2) (IVa).

Dargestellt aus Homoveratrylamin und Lävulinsäureäthylester[5]. Gelbes, viskoses Öl. $Sdp._{0,03}$ 140 bis 155°[6].

$C_{15}H_{21}O_3N$. Ber. OCH_3 23,6. Gef. OCH_3 23,4.

N-(β-3,4-Dimethoxyphenyläthyl)-4,5-dimethyl-pyrrolidon-(2) (IVb).

Dargestellt aus Homoveratrylamin und β-Methyllävulinsäureäthylester[7]. Gelbes, viskoses Öl. $Sdp._{0,2}$ 155 bis 165°.

$C_{16}H_{23}O_3N$. Ber. OCH_3 22,4. Gef. OCH_3 22,4.

N-(β-3,4-Dimethoxyphenyläthyl)-6-methyl-piperidon-(2) (IVc).

Dargestellt aus Homoveratrylamin und γ-Acetyl-n-buttersäureäthylester[8]. Gelbes, viskoses Öl. $Sdp._1$ 170 bis 180°.

$C_{16}H_{23}O_3N$. Ber. OCH_3 22,4. Gef. OCH_3 22,7.

N-(β-3,4-Dimethoxyphenyläthyl)-5,6-dimethyl-piperidon-(2) (IVd).

Dargestellt aus Homoveratrylamin und γ-Acetyl-n-valeriansäureäthylester[9]. Gelbes, viskoses Öl. $Sdp._1$ 175 bis 185°.

$C_{17}H_{25}O_3N$. Ber. OCH_3 21,4. Gef. OCH_3 21,6.

Ringschluß zu den Isochinolinderivaten Va, b und VIa, b.

Die Lösung des Laktams in absol. Toluol (10 ccm auf 1 g Subst.) wurde mit Phosphoroxychlorid (3 ccm auf 1 g Subst.) versetzt und 1 Std. unter Feuchtigkeitsausschluß gekocht. Das überschüssige Phosphoroxychlorid und das Toluol wurden hierauf im Vak. vertrieben, der Rückstand in 2 n HCl aufgenommen und die Lösung zur Entfernung der nichtbasischen Bestandteile ausgeäthert. Hierauf wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Äther (oder mit Methylenchlorid) ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des getrockneten Lösungsmittels wurde die Substanz im Vak. destilliert. Ausbeuten zwischen 70 und 80%. Die Basen sind unbeständig und wurden deshalb rasch weiterverarbeitet.

9,10-Dimethoxy-2,3,5,6-tetrahydro-3-methyl-benzpyrrocolin (Va)[3].

Gelbes Öl, erstarrt wachsartig. $Sdp._{0,02}$ 120 bis 130°.

$C_{15}H_{19}O_2N$. Ber. OCH_3 25,3. Gef. OCH_3 25,3.

Pikrat[10]: Schmp. 154 bis 155°.

$C_{15}H_{19}O_2N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. C 53,2, H 4,68, OCH_3 13,1.
Gef. C 52,8, H 4,61, OCH_3 13,2.

---

[5] Dargestellt nach *L. Ružička*, Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 1367 (1917).

[6] Sämtliche Destillationen wurden im Kugelrohr ausgeführt. Die Temperaturen beziehen sich auf das Luftbad.

[7] Dargestellt nach *C. D. Nenitzescu* und Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 277 (1937). Verestert mit Salzsäure und Alkohol.

[8] Dargestellt analog *R. Fittig* und *L. Wolff*, Liebigs Ann. Chem. **216**, 129 (1882), jedoch mit β-Brompropionsäureester an Stelle des Jodesters.

[9] Zur Darstellung vgl. *Francis Lions*, Chem. Zbl. **1938 II**, 1958. Verestert mit Salzsäure und Alkohol.

[10] Sämtliche Pikrate wurden in Äther gefällt und aus Alkohol umgelöst.

9,10-Dimethoxy-2,3,5,6-tetrahydro-2,3-dimethyl-benzpyrrocolin (Vb).

Gelbes Öl, erstarrt wachsartig. $Sdp._{0,01}$ 135 bis 145°.

$C_{16}H_{21}O_2N$. Ber. OCH_3 23,9. Gef. OCH_3 23,8.

Pikrat: Schmp. 171 bis 173°.

$C_{16}H_{21}O_2N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. OCH_3 12,7. Gef. OCH_3 12,6.

10,11-Dimethoxy-6,7-dihydro-1,14-dehydro-4-methyl-benzpiperidocolin (VIa).

Gelbes Öl. $Sdp._1$ 160 bis 170°.

$C_{16}H_{21}O_2N$. Ber. OCH_3 23,9. Gef. OCH_3 23,6.

Pikrat: Schmp. 153 bis 154°.

$C_{16}H_{21}O_2N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. OCH_3 12,7. Gef. OCH_3 12,8.

10,11-Dimethoxy-6,7-dihydro-1,14-dehydro-3,4-dimethyl-benzpiperidocolin (VIb).

Gelbes Öl. $Sdp._{0,01}$ 135 bis 140°.

$C_{17}H_{23}O_2N$. Ber. OCH_3 22,6. Gef. OCH_3 22,9.

Pikrat: Schmp. 137 bis 139°.

$C_{17}H_{23}O_2N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. C 55,0, H 5,22, OCH_3 12,3.
Gef. C 55,1, H 5,39, OCH_3 12,4.

Hydrierung zu den Basen VIIa, b, c, d.

Die oben beschriebenen Basen wurden mit Pd-Tierkohle in 50%iger Essigsäure hydriert. Bei Zimmertemp. und normalem Druck wurde in 2 bis 4 Tagen die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Nach dem Absaugen des Katalysators wurde die Essigsäure im Vak. vertrieben, der Rückstand in Wasser aufgenommen und alkalisch gemacht. Die Base wurde nun mit Äther ausgeschüttelt, der Äther mit Kochsalz getrocknet und abgedampft. Der Abdampfrückstand wurde im Vak. destilliert. Ausbeuten zwischen 80 und 90%.

9,10-Dimethoxy-1,2,3,5,6,13-hexahydro-3-methyl-benzpyrrocolin (VIIa).

Gelbes Öl, erstarrt wachsartig. $Sdp._{0,02}$ 110 bis 120°.

$C_{15}H_{21}O_2N$. Ber. OCH_3 25,1, N 5,66. Gef. OCH_3 24,9, N 5,61.

Pikrat: Schmp. 173 bis 175°.

$C_{15}H_{21}O_2N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. OCH_3 13,0. Gef. OCH_3 12,9.

Hydrochlorid: Schmp. 246 bis 248° (Zers.).

$C_{15}H_{21}O_2N \cdot HCl$. Ber. OCH_3 21,9, C 63,5, H 7,81, Cl 12,50.
Gef. OCH_3 21,7, C 63,6, H 7,72, Cl 12,46.

9,10-Dimethoxy-1,2,3,5,6,13-hexahydro-2,3-dimethyl-benzpyrrocolin (VIIb).

Gelbes Öl. $Sdp._{0,2}$ 150 bis 155°.

$C_{16}H_{23}O_2N$. Ber. OCH_3 23,8. Gef. OCH_3 24,0.

Pikrat: Schmp. 163 bis 164°.

$C_{16}H_{23}O_2N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. C 53,9, H 5,34, OCH_3 12,6.
Gef. C 54,1, H 4,96, OCH_3 12,5.

Hydrochlorid: Schmp. 213 bis 216° (Zers.).

$C_{16}H_{23}O_2N \cdot HCl$. Ber. C 64,5, H 8,13, OCH_3 20,8.
Gef. C 64,5, H 8,23, OCH_3 21,0.

10,11-Dimethoxy-1,2,3,4,6,7-hexahydro-4-methyl-benzpyridocolin (VIIc).

Gelbes Öl. $Sdp._1$ 150 bis 155°.

$C_{16}H_{23}O_2N$. Ber. OCH_3 23,8. Gef. OCH_3 23,5.

Pikrat: Schmp. 181 bis 183°.

$C_{16}H_{23}O_2N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. C 53,9, H 5,34, OCH_3 12,6.
Gef. C 54,2, H 5,33, OCH_3 12,7.

Hydrochlorid: Schmp. 214 bis 217° (Zers.).

$C_{16}H_{23}O_2N \cdot HCl$. Ber. C 64,5, H 8,13, OCH_3 20,8.
Gef. C 64,4, H 8,29, OCH_3 20,8.

10,11-Dimethoxy-1,2,3,4,6,7-hexahydro-3,4-dimethyl-benzpyridocolin (VIId).

Gelbes Öl. $Sdp._{0,01}$ 130 bis 135°.

$C_{17}H_{25}O_2N$. Ber. OCH_3 22,5. Gef. OCH_3 22,1.

Pikrat: Schmp. 197 bis 199°.

$C_{17}H_{25}O_2N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. OCH_3 12,3. Gef. OCH_3 12,1.

Hydrochlorid: Schmp. 217 bis 219° (Zers.).

$C_{17}H_{25}O_2N \cdot HCl$. Ber. OCH_3 19,9. Gef. OCH_3 19,7.

Hofmannscher Abbau der Basen VIIa, b, c, d zu den Methinbasen IXa, b, c, d.

Die in der 10fachen Menge absol. Benzol gelöste Base wurde mit Benzyljodid (1,7 ccm auf 1 g Subst.) versetzt und 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Hierauf wurde über Nacht stehen gelassen, das Benzol von dem öligen Umsetzungsprodukt abgegossen und dieses nochmals mit etwas Benzol gewaschen. Das erhaltene Öl (VIIIa, b, c, d) wurde in 50%igem Methanol gelöst (20 ccm auf 1 g Base) und mit frisch gefälltem Silberoxyd (dargestellt aus 1,1 g $AgNO_3$ auf 1 g Subst.) 2 Stdn. geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren der Silberverbindungen wurde die Lösung im Vak. eingedampft und der Rückstand 1 Std. bei 12 Torr im Wasserbad erhitzt. Nun wurde mit Wasser und Äther aufgenommen, die wäßr. Schicht abgetrennt und diese in der gleichen Weise nochmals behandelt. Zur Reinigung wurde die Base aus der Ätherlösung mit 2 n HCl ausgeschüttelt, die saure Lösung alkalisch gemacht und die Methinbase ausgeäthert. Der Äther wurde mit festem Ätzkali getrocknet, abgedampft und die Base im Vak. destilliert. Ausbeuten 70 bis 90%.

1-Benzyl-2-(4,5-dimethoxy-2-vinyl-phenyl)-5-methyl-pyrrolidin (IXa).

Gelbes Öl. $Sdp._{0,001}$ 125 bis 135°.

$C_{22}H_{27}O_2N$. Ber. OCH_3 18,4. Gef. OCH_3 18,3.

1-Benzyl-2-(4,5-dimethoxy-2-vinyl-phenyl)-4,5-dimethyl-pyrrolidin (IXb).

Gelbes Öl. $Sdp._{0,01}$ 130 bis 140°.

$C_{23}H_{29}O_2N$. Ber. OCH_3 17,7. Gef. OCH_3 17,5.

1-Benzyl-2-(4,5-dimethoxy-2-vinyl-phenyl)-6-methyl-piperidin (IXc).

Gelbes Öl. $Sdp._{0,02}$ 150 bis 160°.

$C_{23}H_{29}O_2N$. Ber. OCH_3 17,7. Gef. OCH_3 17,6.

1-Benzyl-2-(4,5-dimethoxy-2-vinyl-phenyl)-5,6-dimethyl-piperidin (IXd).

Gelbes Öl. $Sdp._1$ 180 bis 190°.

$C_{24}H_{31}O_2N$. Ber. OCH_3 17,0. Gef. OCH_3 17,3.

Hydrierung der Methinbasen zu den Verbindungen Xa, b, c, d.

Die Methinbasen wurden in 50%iger Essigsäure (20 ccm auf 1 g Subst.) mit Pd-Tierkohle hydriert. Die für die Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff wurde bei Zimmertemp. in 2 bis 3 Stdn. aufgenommen, während die Abspaltung der N-Benzylgruppe bei 55 bis 60° 5 bis 10 Stdn. benötigte (Gesamtaufnahme 2 Mole Wasserstoff). Der Katalysator wurde abfiltriert, das Lösungsmittel im Vak. vertrieben und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Die Lösung wurde alkalisch gemacht, ausgeäthert und der Äther nach dem Trocknen mit festem Ätzkali abgedampft. Die so gewonnene Base wurde im Vak. destilliert. Ausbeute 90 bis 95%.

2-(4,5-Dimethoxy-2-äthyl-phenyl)-5-methyl-pyrrolidin (Xa).

Gelbes Öl. $Sdp._{0,002}$ 105 bis 115°.

$C_{15}H_{23}O_2N$. Ber. OCH_3 24,9. Gef. OCH_3 24,6.

Pikrat: Schmp. 154 bis 156°.

$C_{15}H_{23}O_2N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. C 52,7, H 5,49, OCH_3 13,0.
Gef. C 53,0, H 5,64, OCH_3 13,1.

2-(4,5-Dimethoxy-2-äthyl-phenyl)-4,5-dimethyl-pyrrolidin (Xb).

Gelbes Öl. $Sdp._{0,2}$ 125 bis 135°.

$C_{16}H_{25}O_2N$. Ber. OCH_3 23,6. Gef. OCH_3 23,3.

Pikrat: Schmp. 166 bis 167°.

$C_{16}H_{25}O_2N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. OCH_3 12,6. Gef. OCH_3 12,5.

2-(4,5-Dimethoxy-2-äthyl-phenyl)-6-methyl-piperidin (Xc).

Gelbes Öl. $Sdp._1$ 140 bis 145°.
Pikrat: Schmp. 205 bis 206°.

$C_{16}H_{25}O_2N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. OCH_3 12,6. Gef. OCH_3 12,5.

2-(4,5-Dimethoxy-2-äthyl-phenyl)-5,6-dimethyl-piperidin (Xd).

Gelbes Öl. $Sdp._1$ 130 bis 140°.

$C_{17}H_{27}O_2N$. Ber. OCH_3 22,4. Gef. OCH_3 22,3.

Pikrat: Schmp. 197 bis 200°.

$C_{17}H_{27}O_2N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. OCH_3 12,2. Gef. OCH_3 11,9.

Sämtliche Analysen wurden von Herrn Dr. *G. Kainz* im Mikrolaboratorium des II. Chem. Institutes in Wien ausgeführt.

Von den unabhängigen Reaktionen.

Von

A. Skrabal, w. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., Graz[1].

(Eingelangt am 22. Jan. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 31. Jan. 1952.)

1. Ein vorgegebenes System von m chemischen Reaktionen läßt sich sehr häufig auf eine *geringere* Zahl n von *unabhängigen* Reaktionen zurückführen. Die m Reaktionen lassen sich nach

$$\binom{m}{n} = \frac{m\,(m-1)\,(m-2)\ldots(m+1-n)}{1\cdot 2\cdot 3\ldots n} = v$$

auf v-erleiweise zu n-Gruppen kombinieren. Zur Beschreibung des jeweiligen „*Zustandes*" des reagierenden Systems sind nur jene Gruppen geeignet, deren Reaktionen voneinander unabhängig sind, zwischen welchen also *keine* „*Reaktionsbeziehungen*" (RB) bestehen. Ich habe vorgeschlagen, sie als *erlaubte* Gruppen zu bezeichnen[2]. Die anderen Gruppen, bei welchen solche RB bestehen, nannte ich *verbotene* Gruppen oder kurz *Verbote*. Da das Bestehen von RB mindestens *drei* Reaktionen erfordert, sind für $n = 2$ *alle* v Gruppen erlaubt. Verbote können daher erst bei $n \geqq 3$ auftreten.

Auf die Frage: wie groß ist die *Zahl* der unabhängigen Reaktionen?, ergeht eine *eindeutige* Antwort. Die weitere Frage: *welche* n der m Reaktionen kann man als unabhängig hinstellen?, hat hingegen *mehrere*, häufig sogar sehr viele *Lösungen*.

Die Herleitung der unabhängigen Reaktionen habe ich bisher an der Hand der *Reaktionsgleichungen* des vorgegebenen Systems vorgenommen. Dieses Verfahren sei als das „*chemische*" bezeichnet. Es ist aber klar, daß das Problem letztlich ein rein *mathematisches* ist, denn die *chemischen* Reaktionsgleichungen sind zugleich auch *mathematische* Gleichungen. Die Reaktionspartner oder „*Reaktanten*" sind *Größen* (Skalare), die durch Maßeinheit und Maßzahl gekennzeichnet und in den Reaktionsgleichungen miteinander *verknüpft* sind. Die Maßeinheit

[1] Anschrift: Graz, Humboldtstr. 29.

[2] *A. Skrabal*, Österr. Chemiker-Ztg. **50**, 219 (1949).

eines Reaktanten ist seine *Formelgrammasse*, die Maßzahlen sind die *Koeffizienten* der Reaktionsgleichungen, also *reine*, rationale, ganze und meist einfache *Zahlen*.

In der Sache der Aufdeckung der unabhängigen *mathematischen* Gleichungen haben mich zwei Kollegen, der Experimentalphysiker *H. Benndorf* und der Mathematiker *H. Wendelin* beraten. Die Lösung der Aufgabe erfolgt nach dem Matrizenkalkül[2a]. Dieses Verfahren sei als das „*mathematische*" bezeichnet. Das Ergebnis beider Verfahren ist *dasselbe*. In seinem Bericht vom 3. April 1950 schreibt mir *Benndorf*: „Also kann der Mathematiker nicht mehr als der Chemiker, was Dich erfreuen wird."

Von den beiden Verfahren ist das chemische aufschlußreicher und zuweilen auch rascher und schmerzloser[3] als das mathematische. Es rührt dies davon her, daß die Koeffizienten und Größen in den chemischen Gleichungen miteinander durch die *stöchiometrischen* Grundgesetze *verknüpft* sind. So gilt etwa für die Wassergasreaktion $C + 2\,H_2O = CO_2 + 2\,H_2$

für die Größen:	C	H_2O	CO_2	H_2
zu Anfang der Reaktion:	a	b	c	d
und im Zuge derselben:	A	B	C	D.

Aus der Reaktionsgleichung folgt:

$$A = a - x, \quad B = b - 2\,x, \quad C = c + x, \quad D = d + 2\,x,$$

wo x die *Umsatzvariable* der Reaktion ist. Um die jeweiligen Werte der Größen A, B, C, D zu erfahren, bedarf es bei den vorgegebenen Werten von a, b, c, d *nicht* der aus *vier* Einzelbestimmungen bestehenden *Totalanalyse*, sondern es genügt die Analyse *eines* der vier Stoffe, um damit das x und die Mengen der drei anderen Stoffe festzustellen.

Um in einem *System* von m *Simultanreaktionen* die jeweiligen Mengen der Reaktanten zu ermitteln, bedarf es allein der n Umsatzvariablen der *unabhängigen* Reaktionen. In der Praxis des Operierens mit einer Vielzahl von Reaktionen ist man daher verhalten, die erlaubten Gruppen der n unabhängigen Reaktionen aufzusuchen.

2. Die Lösung dieser Aufgabe soll im folgenden nach *beiden* Verfahren an der Hand eines etwas verschlungenen Systems als *Schulfall* dargetan werden. Es ist das das System der Reaktionen der *Organooxyde*[4]. Be-

[2a] Vgl. auch *R. Tambs Lyche*, Kgl. Norske Vidensk. Skrifter 1928, Nr. 4.

[3] Beim Rechnen mit Matrizen und Determinanten habe ich mir ein Augenleiden (Trübung des Glaskörpers) zugezogen. *A. S.*

[4] *A. Skrabal*, Z. Elektrochem. **33**, 322 (1927). — *A. Skrabal* und *R. Skrabal*, Z. physik. Chem. **181**, 449 (1938).

deutet A ein einwertiges Acyl, R ein einwertiges Alkyl, so sind folgende *neun* Reaktionen im Experimente festzustellen bzw. mehr oder weniger möglich:

$$A_2O + H_2O = 2\,AOH \quad (1)$$
$$AOH + ROH = AOR + H_2O \quad (2)$$
$$R_2O + H_2O = 2\,ROH \quad (3)$$
$$A_2O + ROH = AOR + AOH \quad (4)$$
$$A_2O + 2\,ROH = 2\,AOR + H_2O \quad (5)$$
$$R_2O + AOH = AOR + ROH \quad (6)$$
$$R_2O + 2\,AOH = 2\,AOR + H_2O \quad (7)$$
$$A_2O + R_2O = 2\,AOR \quad (8)$$
$$A_2O + 2\,ROH = 2\,AOH + R_2O \quad (9)$$

Das System ist in bezug auf A und R symmetrisch. Die A-R-Symmetrie ist in den Reaktionen:

1/3 4/6 5/7

gewahrt, wobei wir der Kürze halber die Reaktionsklammern weglassen.

Als Gegenstück zu (9) könnte man an

$$R_2O + 2\,AOH = 2\,ROH + A_2O$$

als *zehnte* Reaktion denken, doch ist letztere lediglich die Gegenreaktion von (9). Alle Reaktionen haben wir uns als reversibel vorzustellen. Es bestehen also zwischen den *sechs* Reaktanten de facto nur *neun* Reaktionen.

Dem atomaren Wasserstoff H fällt die Rolle eines Alkyls zu, worauf wiederholt hingewiesen wurde[5]. Von unseren 6 Organooxyden sind daher A_2O, R_2O und H_2O „Reinoxyde", alle übrigen „Mischoxyde".

Man sieht auf den ersten Blick, daß unsere 9 Reaktionen voneinander *nicht unabhängig* sind, denn zwischen ihren Reaktionsgleichungen bestehen folgende RB, die wir mit den Buchstaben A bis P bezeichnen wollen und ohne viel Mühe aus den Reaktionsgleichungen herauslesen:

(1) + (2) = (4)	A	(8) + (9) = 2 (4)	I
(1) + 2 (2) = (5)	B	(7) + (9) = (5)	J
(2) + (3) = (6)	C	(6) + (9) = (4)	K
2 (2) + (3) = (7)	D	(4) + (6) = (8)	L
(1) + (7) = (8)	E	(1) + (5) = 2 (4)	M
(3) + (9) = (1)	F	2 (6) + (9) = (8)	N
(2) + (4) = (5)	G	(3) + (7) = 2 (6)	O
(2) + (6) = (7)	H	(3) + (5) = (8)	P

[5] Vgl. unter anderen *J. H. van 't Hoff*, Ansichten über organische Chemie, Bd. II, S. 244. Braunschweig. 1881. — *K. Kubierschky*, Z. angew. Chem. 26, 730 (1913).

3. Der Chemiker ist vor die Aufgabe gestellt, die *Zahl* der unabhängigen Reaktionen und die *erlaubten Gruppen* an der Hand der Reaktionsgleichungen aufzuzeigen. Da ist es klar, daß nur jene Gruppen, in welchen *alle Reaktanten* aufscheinen, in Betracht kommen, denn nur aus letzteren vermag man die Mengen *aller* Reaktanten zu beschreiben.

Die Durchsicht der Reaktionsgleichungen ergibt, daß dies für folgende Zweiergruppen oder „Doppel" zutrifft:

$$34, \quad 56, \quad 47, \quad 16.$$

Sie stehen in Beziehung zu den A-R-*Doppelsymmetrien*

$$34/16, \quad 56/47,$$

in welchen die obigen drei *einfachen* A-R-Symmetrien eingeschlossen sind.

Versuchen wir nun — etwa an der Hand des Doppels 56 — die Umsatzvariablen w_5 und w_6 in ihrer Abhängigkeit von den Umsatzvariablen x_1 bis x_9 der Einzelreaktionen darzustellen, so erhalten wir für w_5 und w_6 je *zwei* Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} w_5 &= x_1 + x_4 + x_5 + x_8 + x_9, \\ w_5 &= x_1 - x_2 + x_3 - x_5 - x_7, \end{aligned}\right\}$$

$$\left.\begin{aligned} w_6 &= x_3 + x_6 + x_7 + x_8 - x_9, \\ w_6 &= -2\,x_1 + x_2 - x_4 + x_6 + 2x_7 - 2\,x_9 \end{aligned}\right\}$$

und durch Eliminierung von w_5 bzw. w_6:

$$\left.\begin{aligned} x_2 - x_3 + x_4 + 2\,x_5 + x_7 + x_8 + x_9 &= 0, \\ 2\,x_1 - x_2 + x_3 + x_4 - x_7 + x_8 + x_9 &= 0. \end{aligned}\right\}$$

Die Variablen x wären somit *nicht* frei, sondern müßten nach den beiden letzten Gleichungen geregelt sein, wenn 56 die gesuchten unabhängigen Reaktionen wären.

Ähnliches läßt sich an den anderen Doppel zeigen.

Das Aufscheinen *aller* Reaktanten in den unabhängigen Reaktionen ist daher eine notwendige, aber noch nicht zureichende Bedingung.

Notwendig *und* zureichend ist, daß sich die Umsatzvariablen der unabhängigen Reaktionen, also die *Systemvariablen*[6], mit Hilfe der Variablen der Einzelreaktionen *eindeutig* darstellen lassen.

Die Zahl n der unabhängigen Reaktionen ist somit *größer* als 2. Wir probieren es daher mit $n = 3$ und suchen vornächst jene Tripel auf, in denen Reaktanten *fehlen*. Es sind das die folgenden „Mangeltripel". Sie sind dadurch gekennzeichnet, daß der obenstehende Reaktant in ihnen *nicht* vorhanden ist.

[6] *A. Skrabal*, Homogenkinetik, S. 126. Dresden und Leipzig. 1941.

A_2O	R_2O	H_2O	AOR	AOH	ROH	—
236	124	468	139	358	178	579
237	125	469				
267	145	489				
367	245	689.				

Nur das Tripel 579 ist *kein* Mangeltripel, es führt *alle* Reaktanten, doch sind seine Reaktionen nach der Beziehung J voneinander *nicht* unabhängig. Dasselbe gilt auch für die 15 Mangeltripel.

Wenn also $n = 3$ unabhängige Reaktionen und 16 Verbote bestehen, so sind $84 - 16 = 68$ Tripel *erlaubt*, da 9 Reaktionen 84 Tripel bilden.

Von den 68 Tripeln wählen wir *willkürlich* 123 mit den Variablen y_1, y_2, y_3 und 156 mit den Variablen u_1, u_5, u_6. Für die ersteren folgt dann *eindeutig*

$$\left.\begin{aligned} y_1 &= x_1 + x_4 + x_5 + x_8 + x_9, \\ y_2 &= x_2 + x_4 + 2\,x_5 + x_6 + 2\,x_7 + 2\,x_8, \\ y_3 &= x_3 + x_6 + x_7 + x_8 - x_9, \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

für die letzteren ebenso eindeutig:

$$\left.\begin{aligned} 2\,u_1 &= 2\,x_1 - x_2 + x_3 + x_4 - x_7 + x_8 + x_9, \\ 2\,u_5 &= x_2 - x_3 + x_4 + 2\,x_5 + x_7 + x_8 + x_9, \\ 2\,u_6 &= x_3 + x_6 + x_7 + x_8 - x_9. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Die Umsatzvariablen *einer* erlaubten Gruppe lassen sich aus den *jeder anderen* beschreiben, in unserem Falle nach:

$$\left.\begin{aligned} y_1 &= u_1 + u_5, \\ y_2 &= 2\,u_5 + u_6, \\ y_3 &= u_6. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

$$\left.\begin{aligned} 2\,u_1 &= 2\,y_1 - y_2 + y_3, \\ 2\,u_5 &= y_2 - y_3, \\ u_6 &= y_3. \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Die erlaubten Gruppen bilden den *Schlüssel* für alle weiteren Beziehungen.

Alle Reaktionen lassen sich aus denen einer erlaubten Gruppe und den RB herleiten.

So folgt aus der erlaubten Gruppe 123 für die restlichen Reaktionen *direkt*:

$$(4) = (1) + (2) \quad \text{aus A},$$
$$(5) = (1) + 2\,(2) \quad \text{„ B},$$
$$(6) = (2) + (3) \quad \text{„ C},$$
$$(7) = 2\,(2) + (3) \quad \text{„ D},$$
$$(9) = (1) - (3) \quad \text{„ F}.$$

Die noch ausstehende Reaktion (8) folgt indirekt aus *einer* der Reaktionsbeziehungen E, I, L, N, P, etwa aus E nach:

$$(8) = (1) + (7) = (1) + 2\,(2) + (3).$$

Von den 16 Reaktionsbeziehungen sind daher *nur sechs* unabhängig. Wählen wir A, B, C, D, E, F als unabhängig, so ergeben sich aus ihnen die übrigen zehn nach:

$$\left.\begin{array}{ll} G = B - A, & L = D + E - A - C, \\ H = D - C, & M = 2\,A - B, \\ I = 2\,A - D - E - F, & N = D + E + F - 2\,C, \\ J = B + F - D, & O = 2\,C - D, \\ K = A + F - C, & P = D + E - B. \end{array}\right\} \quad (14)$$

Dasselbe läßt sich mit *jeder* der erlaubten Gruppen dartun.

Von den 16 Reaktionsbeziehungen sind somit nur 6 unabhängig. Das ergibt sich auch noch auf eine *andere* Weise. Weil von unseren 9 Reaktionen nur 3 *unabhängig* sind, so können von den 16 Reaktionsbeziehungen nur $9 - 3 = 6$ unabhängig sein.

Die 16 RB bilden 8008 Sechsergruppen. Wie oben gezeigt wurde, lassen sich an der Hand eines *jeden* erlaubten Reaktionstripels *erlaubte* Sechsergruppen gewinnen, allein aus dem Tripel 123 gewinnen wir *fünf*.

4. Zu all denselben Ergebnissen führt auch das *mathematische* Verfahren. Aus den 9 Reaktionsgleichungen bilden wir eine „*Matrix der Reaktanten*". In der Tabelle sind die *Negativzeichen* hochgesetzt. Die Matrix untersuchen wir auf ihren *Rang*[7].

Der Rang einer breiten Matrix und ebenso einer Determinante, die ja nur der Sonderfall einer Matrix ist, ist gleich r, wenn *mindestens eine* r-reihige Determinante oder Unterdeterminante darin enthalten ist, die von Null *verschieden*, und alle mehr als r-reihigen Determinanten verschwinden.

[7] Siehe etwa *B. Baule*, Die Mathematik des Naturforschers und Ingenieurs, Bd. III, S. 221. Zürich. 1947.

Matrix der Reaktanten.

A_2O	R_2O	H_2O	AOR	AOH	ROH	
1	0	$\bar{1}$	0	$\bar{2}$	0	(1)
0	0	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	1	(2)
0	1	1	0	0	$\bar{2}$	(3)
1	0	0	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	(4)
1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{2}$	0	2	(5)
0	1	0	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$	(6)
0	1	1	$\bar{2}$	2	0	(7)
1	1	0	$\bar{2}$	0	0	(8)
1	$\bar{1}$	0	0	$\bar{2}$	2	(9)

In den ersten drei Reihen der Reaktionen 123 unserer Matrix ist die Determinante

$$\begin{vmatrix} 0 & \bar{2} & 0 \\ \bar{1} & 1 & 1 \\ 0 & 0 & \bar{2} \end{vmatrix} = 4 \neq 0$$

enthalten, die von Null *verschieden* ist. Nehmen wir eine weitere Zeile bzw. Reaktion hinzu, so erhalten wir eine Matrix, die sich auf eine Nullzeile bringen läßt, die von solchen Matrizen bemutterten Determinanten haben alle den Wert Null. Die Nullzeilen folgen aus den RB, so für die Reaktionen 1238 nach:

$$(1) + 2\,(2) + (3) - (8) = 0.$$

Das Aufsuchen der Matrizen mit Nullzeilen erfolgt also auf die *gleiche* Weise wie die der RB aus den *chemischen* Gleichungen.

Die Matrix der Reaktanten ist somit vom Range $r = 3$, und 123 ist ein *erlaubtes* Tripel.

Die Matrix der Reaktionen 124 läßt sich nach $(1) + (2) - (4) = 0$ auf eine Nullzeile bringen. Das Tripel 124 ist daher *verboten*.

So kann man für jedes der 84 Tripel feststellen, welches erlaubt und welches verboten ist.

Nicht nur die Reaktanten, sondern auch die *Reaktionen* verhalten sich wie *Größen*. Es gibt daher auch eine *Matrix der Reaktionen*. Sie besteht aus 16 Zeilen, entsprechend den 16 Reaktionsbeziehungen A bis P, und aus 9 Spalten, entsprechend den 9 Reaktionen. Ein *Bruchstück* dieser Matrix ist wiedergegeben.

Matrix der Reaktionen.

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	
1	1	0	$\bar{1}$	0	0	0	0	0	A
1	2	0	0	$\bar{1}$	0	0	0	0	B
0	1	1	0	0	$\bar{1}$	0	0	0	C
.....									.
0	0	1	0	1	0	0	$\bar{1}$	0	P

Herr *Wendelin* hat sich der Mühe unterzogen, den Rang dieser Matrix zu ermitteln. Er beträgt $r = 6$.

Auch hier ergibt sich der Rang der Matrix der Reaktionen aus dem Rang der Matrix der Reaktanten. Da letzterer 3 beträgt, also von den 9 Reaktionen nur 3 unabhängig sind, so können von den 16 RB nur $9 - 3 = 6$ unabhängig sein.

Alle 8008 *Sechsergruppen* prüfen wir auf ihren Rang. Die *erlaubten* sind vom Range 6, die verbotenen lassen sich zu einer Matrix mit einer Nullzeile umformen. Die von solchen Matrizen bemutterten sechsreihigen Determinaten haben alle den Wert 0.

Die Rechenarbeit an den Matrizen ist also eine ganz gewaltige, sie erledigt sich rascher an der Hand der Reaktionsgleichungen.

5. Die hohe Leistungsfähigkeit der *chemischen* Formelsprache erinnert an die der *mathematischen*. Die Leistungsfähigkeit der Reaktionsgleichungen fußt u. a. darauf, daß in ihnen die *stöchiometrischen* Grundgesetze eingebaut sind. Die Größen der chemischen Gleichungen sind voneinander nicht unabhängig, sondern stöchiometrisch geregelt.

Unser System von 9 Reaktionen ist ein solches von *Radikalreaktionen*. Die zusammengesetzten Radikale sind nach *J. von Liebig* „die nicht wechselnden Bestandteile in einer Reihe von Verbindungen". Innerhalb eines Systems von Radikalreaktionen verhalten sich die Radikale gleich den chemischen Elementen. So reagieren die Alkyle ihrem ganzen chemischen Charakter nach wie der atomare Wasserstoff H[8].

Die einwertigen Radikale unseres Systems sind A, R und H. Hinzu kommt das zweiwertige „Radikal" O. Sie alle bleiben im Zuge der Reaktion *erhalten*.

Wählen wir die erlaubte Gruppe 123 mit den Systemvariablen y_1, y_2, y_3, so gilt für die Menge der Reaktanten:

$$\left.\begin{aligned} A_2O = [A] &= a - y_1, & AOH = [D] &= d + 2\,y_1 - y_2, \\ R_2O = [B] &= b - y_3, & ROH = [E] &= e - y_2 + 2\,y_3, \\ AOR = [C] &= c + y_2, & H_2O = [F] &= f - y_1 + y_2 - y_3 \end{aligned}\right\} \quad (15)$$

[8] Vgl. *A. Skrabal*, Das Atom, S. 14. Graz. 1926.

und für die Radikale (in Rundklammern):

$$(O) = [A] + [B] + [C] + [D] + [E] + [F]$$
$$= a + b + c + d + e + f = \text{konst.}$$
$$(H) = [D] + [E] + 2\,[F] = d + e + 2f = \text{konst.}$$
$$(A) = 2\,[A] + [C] + [D] = 2a + c + d = \text{konst.}$$
$$(R) = 2\,[B] + [C] + [E] = 2b + c + e = \text{konst.}$$

Während der Erhaltungssatz der Radikale für eine *Reihe* von Verbindungen und Reaktionen gilt, gilt der der Elementaratome für *alle* Verbindungen und *alle* Reaktionen. (Von den „ultrachemischen" Kernreaktionen sehen wir ab.)

Wählen wir für A das Acetyl CH_3CO, für R das Äthyl C_2H_5, so gehen diese Radikale in folgenden Reaktionen *verloren*:

$$CH_3COOH = CO_2 + CH_4,$$
$$2\,CH_3COOH = CH_3COCH_3 + CO_2 + H_2O,$$
$$CH_3COOC_2H_5 = CH_3COOH + (CH_2)_2,$$
$$C_2H_5OH = (CH_2)_2 + H_2O.$$

Wenn wir auch *diese* Reaktionen in unser System einbauen würden, so blieben die Radikale *erhalten*, wenn wir die Radikale Acetyl und Äthyl nach

$$CH_3CO = CH_3 + CO,$$
$$C_2H_5 = CH_3 + CH_2$$

in *einfachere* Radikale zerlegen würden. An Stelle der bisherigen *vier* Radikale hätten wir nunmehr die *fünf* Radikale:

$$O,\ H,\ CH_3,\ CH_2,\ CO,$$

für die der Erhaltungssatz gilt.

Gehen wir in der Spaltung der Radikale noch weiter, so gelangen wir schließlich zu den drei *Elementaratomen*. Die Erhaltung der letzteren gilt für *alle* Verbindungen und Reaktionen. Bei Ionenreaktionen tritt zu diesem Erhaltungssatze das *Elektroneutralitätsgesetz* als ein weiteres stöchiometrisches Gesetz hinzu[9].

6. Zum Schluß sei noch einmal auf die *Bedeutung* der unabhängigen Reaktionen hingewiesen.

Ihre Zahl entspricht zugleich der Zahl der *unabhängigen Analysen*, die man anzustellen hat, um den jeweiligen *„Zustand"* des reagierenden Systems zu erfahren.

[9] Vgl. *A. Skrabal*, Das Atom, S. 28.

Aus diesen Analysen ergeben sich die Werte der Umsatzvariablen einer erlaubten Gruppe und aus letzteren wieder die jeweiligen Mengen aller Reaktanten, für die erlaubte Gruppe 123 nach den Gl. (15).

Um die zeitliche *Veränderlichkeit des Zustandes* oder die *Reaktionsgeschwindigkeit* des Systems zu erfahren, differenzieren wir die Gl. (10) nach der Zeit, setzen für die Geschwindigkeit aller m Reaktionen ihre Formen nach dem Massenwirkungsgesetze ein und für die Reaktanten ihre Beträge nach (15).

Derart erhält man für die „unabhängigen *Reaktionsgeschwindigkeiten*" die *simultanen Differentialgleichungen*:

$$\left.\begin{aligned} y_1' &= f_1(y_1, y_2, y_3), \\ y_2' &= f_2(y_1, y_2, y_3), \\ y_3' &= f_3(y_1, y_2, y_3), \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

mit welchen zu operieren ist. Ihre Zahl ist gleich der der unabhängigen Reaktionen. Als *Konstante* führen die Gleichungen die Anfangsmengen der Reaktanten und die Geschwindigkeitskoeffizienten aller m Reaktionen. Wenn das System zu einem wahren Gleichgewichte und nicht bloß zu einem stationären Zustande führen soll, so sind letztere nach dem *Prinzip der totalen Reversibilität* geregelt[10]. Als *Veränderliche* enthalten die Differentialgleichungen (16) als *Argument* die Zeit t und als abhängig Veränderliche die *Stoffvariablen* y_1, y_2, y_3.

Die Zeit ist von den Formen:

$$\left.\begin{aligned} t &= \varphi_1(y_1, y_2, y_3), \\ t &= \varphi_2(y_1, y_2, y_3), \\ t &= \varphi_3(y_1, y_2, y_3), \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

die Stoffvariablen sind von der beziehungsweisen Form:

$$y_1 = \psi_1(t), \quad y_2 = \psi_2(t), \quad y_3 = \psi_3(t). \tag{18}$$

Wenn die Gl. (16) in geschlossener Form integrierbar sind, lassen sich die Funktionen φ und ψ ermitteln[11].

Die Zahl der Gl. (16), (17), (18) und damit die der Funktionen f, φ, ψ ist gleich der Zahl der unabhängigen Reaktionen.

Eliminiert man aus (17) die Zeit oder setzt letztere in (18) ein, so erhält man die *gleichen* Zeiten zugehörigen Stoffvariablen und damit nach (15) die „*Simultankonzentrationen*" der Reaktanten[12].

Je nach der Zahl n der unabhängigen Reaktionen und ihrer relativen Geschwindigkeiten kann ein System in *einem* Zuge oder in mehreren, zeitlich aufeinanderfolgenden Zügen oder „*Akten*" als Einakter bis

[10] Vgl. *A. Skrabal*, Mh. Chem. 80, 21 (1949); 81, 239 (1950).
[11] *A. Skrabal*, Homogenkinetik, S. 190ff.
[12] *A. Skrabal*, Homogenkinetik, S. 132, 162, 199, 201.

n-Akter ablaufen, unser System daher als Einakter, Zweiakter und Dreiakter. Die mit Ende eines Aktes erzielten Beziehungen sind in allen folgenden Akten *laufende* Beziehungen.

Schließlich ist die Zahl der unabhängigen Reaktionen maßgebend für die Festlegung der Zahl der *unabhängigen Bestandteile* der Phasenlehre[13].

Zusammenfassung.

Es wird der Begriff der *unabhängigen Reaktionen* dargelegt, die „chemische" und „mathematische" Methode der Ermittlung dieser Reaktionen dargetan und auf ihre Bedeutung verwiesen.

[13] *A. Skrabal*, Österr. Chemiker-Ztg. **49**, 178 (1948); **50**, 219 (1949).

Reduktion von Aminosäuren zu Aminoalkoholen mittels Lithiumaluminiumhydrid.

Von

O. Vogl und **M. Pöhm.**

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien und dem Pharmakognostischen Institut der Universität Wien.

(Eingelangt am 11. Febr. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 28. Febr. 1952.)

Die Darstellung von Aminoalkoholen, insbesondere in ihren optisch aktiven Formen, war bis vor kurzem schwierig gewesen. Aus optisch aktiven Aminosäureestern wurden nach der *Bouvault-Blanc*schen Reduktionsmethode[1] oder durch Druckhydrierung mit Kupferchromitkatalysator[2] zumeist gänzlich racemisierte Verbindungen in oft schlechter Ausbeute erhalten. Um zu optisch einheitlichen Aminoalkoholen zu gelangen, haben *A. Stoll* und Mitarb.[3] die racemischen Benzylaminoalkohole in die optischen Antipoden gespalten und hierauf den Benzylrest durch katalytische Hydrierung entfernt. Das sehr allgemein anwendbare Reduktionsverfahren mittels Lithiumaluminiumhydrid[4] (LAH) hat sich auch zur Gewinnung von Aminoalkoholen aus Aminosäureestern sehr geeignet erwiesen. So konnten *P. Karrer* und Mitarb.[5] zeigen, daß bei dieser Reduktion keine sterischen Veränderungen auftreten und aus den optisch aktiven Aminosäuren die optisch reinen Aminoalkohole entstehen.

---

[1] *P. Karrer, W. Karrer, H. Thomann, E. Horlacher* und *W. Mäder*, Helv. chim. Acta **4**, 76 (1921).

[2] *C. C. Christman* und *P. A. Levene*, J. biol. Chemistry **124**, 453 (1938).

[3] *A. Stoll, J. Peyer* und *A. Hofmann*, Helv. chim. Acta **26**, 929 (1943).

[4] *A. E. Finholt, A. C. Bond* jr. und *H. J. Schlesinger*, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1199 (1947). — *R. F. Nystrom* und *W. G. Brown*, ibid. **69**, 1197 (1947).

[5] *P. Karrer, P. Portmann* und *M. Suter*, Helv. chim. Acta **31**, 1617 (1948); **32**, 1156 (1949). — *P. Karrer* und *P. Portmann*, ibid. **31**, 2088 (1948); **32**, 1034 (1949).

Die einfachste Methode zur Darstellung von Aminoalkoholen aus Aminosäuren ist die direkte Reduktion der freien Aminosäuren, ein Weg, der bisher noch nicht erfolgreich beschritten worden ist. Es war zu erwarten, daß LAH imstande sein würde, auch die freien Aminosäuren zu reduzieren. Wichtig hierfür war es, ein Lösungsmittel zu finden, in dem sich die Aminosäure einigermaßen, das LAH sich aber gut löst. *A. Stoll* und Mitarb.[6] zeigten vor kurzem, daß bei der Reduktion von Mutterkornalkaloiden und deren peptidartigen, thermischen Spaltprodukten mit LAH in Äthylmorpholin höhere Aminoalkohole entstehen.

Für die Reduktion der freien Aminosäuren hat sich am besten eine 3- bis 5%ige Lösung von LAH in Tetrahydrofuran (THF) erwiesen. Auf diese Weise konnten wir die bisher von uns untersuchten Aminosäuren in sehr guten Ausbeuten zu den entsprechenden Aminoalkoholen reduzieren, und zwar L-Alanin, DL-Valin, L-Leucin, DL-Prolin und DL-Phenylalanin. Unter den in der allgemeinen Arbeitsvorschrift angegebenen Bedingungen konnte aus Glycin kein Aminoäthanol erhalten werden.

Der Fa. *A. v. Waldheim*, Wien, danken wir bestens für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil.

Allgemeine Arbeitsvorschrift. Zu einer 5%igen Lösung von LAH in trockenem THF wurde in kleinen Portionen die fein gepulverte, trockene Aminosäure unter Kühlung zugegeben. Einem Mol Aminosäure sollen 2,2 bis 2,5 Mole LAH entsprechen. Hierauf wurde einige Stdn. zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten mit absol. Äther auf das doppelte Volumen verdünnt, gut gekühlt und mit feuchtem Äther und hernach mit wenig Wasser zersetzt; vom Aluminiumhydroxyd abfiltriert und der Hydroxydniederschlag noch 3- bis 5mal mit Methanol oder Äthanol ausgekocht. Die alkohol. Lösung wurde im Vak. eingedampft und der Rückstand, der noch außer dem Aminoalkohol die Lithiumsalze enthält, wurde in Alkohol aufgenommen, mit Äther verdünnt und nach einigem Stehen filtriert. Der Rückstand der Lösung wurde im Vak. aus einem Kugelrohr destilliert. Die Ausbeute an reinem Aminoalkohol betrug 70 bis 80% d. Th.

L-(+)-*Alaninol.* Aus 1,00 g L-(+)-Alanin wurden 0,63 g L-(+)-Alaninol erhalten. Erhitzungsdauer 5 bis 6 Stdn. Ausbeute 75%.

Drehung: $[\alpha]_D^{17} = +20{,}3°$ ($\alpha_D^{17} = +0{,}62°$, $l = 0{,}5$ dm, $c = 6{,}10$ in Äthanol).

Sdp.$_{10}$ 85° (Luftbad).

C_3H_9ON. Ber. C 47,97, H 12,08. Gef. C 47,70, H 11,82.

Saures Oxalat: Aus Methanol, Schmp. 141 bis 142°.

Neutrales Oxalat: Blättchen aus Methanol, Schmp. 165 bis 167°.

[6] *A. Stoll, A. Hofmann* und *Th. Petrzilka*, Helv. chim. Acta **34**, 1544 (1951).

DL-*Valinol.* Aus 0,78 g DL-Valin wurden 0,56 g DL-Valinol erhalten. Erhitzungsdauer 3 Stdn. Ausbeute 83%.

$Sdp._{10}$ 95 bis 100° (Luftbad).

Saures Oxalat: Schmp. 155° (u. Zers.), aus Methanol.

$C_5H_{13}ON \cdot C_2H_2O_4$. Ber. N 7,25. Gef. N 7,02.

L-(+)-*Leucinol.* Aus 0,65 g L-(+)-Leucin wurden nach $1^1/_2$stünd. Erhitzen 0,46 g L-(+)-Leucinol erhalten. Ausbeute 79%.

Drehung: $[\alpha]_D^{17} = +4{,}15°$ ($\alpha_D^{17} = +0{,}22°$, $l = 0{,}5$ dm, $c = 10{,}6$ in Äthanol).

$Sdp._{10}$ 100 bis 105° (Luftbad).

Saures Oxalat: Schmp. 186 bis 187°, aus Methanol.

Neutrales Oxalat: Aus Methanol, Schmp. 211 bis 212°.

DL-*Prolinol.* 0,30 g DL-Prolin ergaben nach 1stünd. Erhitzen 0,21 g DL-Prolinol, das sind 81%.

$Sdp._{10}$ 105 bis 110° (Luftbad).

Neutrales Oxalat: Aus Methanol, Schmp. 150 bis 151°.

$2\,C_5H_{11}ON \cdot C_2H_2O_4$. Ber. N 9,59. Gef. N 9,58, 9,49.

DL-*Phenylalaninol.* 0,56 g DL-Phenylalanin ergaben 0,38 g DL-Phenylalaninol nach 1stünd. Erhitzen. Ausbeute 74%.

$Sdp._{0,1}$ 115° (Luftbad).

Schmp. aus Äther 68°.

Die Mikroanalysen wurden von Dr. *G. Kainz* im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Institutes ausgeführt.

Die Dimerisierung des Cyclopentadiens.

Von

A. Wassermann.

Aus dem William Ramsay und Ralph Forster Laboratories, University College London.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 31. Jan. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 14. Febr. 1952.)

Die Geschwindigkeit der Reaktion 2 Cyclopentadien → Dicyclopentadien wurde im Gasraum[1], in verschiedenen Lösungsmitteln[2] und

[1] *Benford* und *Wassermann*, J. chem. Soc. London **1939**, 362.

[2] *Wassermann*, J. chem. Soc. London **1936**, 1028. — *Kaufmann* und *Wassermann*, ibid. **1939**, 870.

im reinen flüssigen Zustand[3] gemessen. Im Gas und in Lösung wurde der bimolekulare Charakter der Dimerisierung nach den gebräuchlichen Methoden festgestellt; im reinen flüssigen Zustand war es jedoch notwendig, den Mechanismus auf Grund eines Vergleiches der Parameter der *Arrhenius*schen Geschwindigkeitsgleichung, $k = A\, e^{-E/RT}$, abzuleiten. Die Zahlenwerte dieser Parameter sind in der Tabelle angeführt.

Schmid, *Kubassa* und *Herdy*[4] unternahmen ebenfalls eine Untersuchung der Dimerisierungsreaktion im reinen flüssigen Zustand. Als Ergebnis ihrer, bei einer einzigen Temperatur ausgeführten Messungen schreiben diese Autoren: „Es wurde der Nachweis erbracht, daß die Dimerisierung des Cyclopentadiens auch in reiner flüssiger Phase eine bimolekulare Reaktion ist." Dieser „Nachweis" bedient sich jedoch eines unsicheren Extrapolationsverfahrens und deshalb können auf Grund dieser Versuche keine anderen Schlüsse gezogen werden als diejenigen, die schon im Jahre 1939 publiziert wurden.

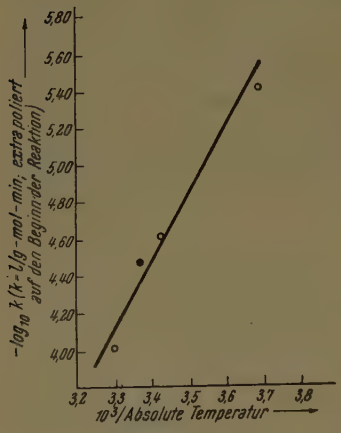


Abb. 1.

Die Zahlenwerte der bimolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten der Dimerisierung in Cyclopentadienlösung sind in der Abb. 1 angegeben. Die offenen Kreise stellen die Versuche *Wassermanns* und seiner Mitarbeiter[3] dar, und der schraffierte Kreis ist das Resultat der *Schmid*schen Messungen[4]. Man sieht, daß die beiden Meßreihen innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmen.

Messung ausgeführt in	$\log_{10} A$ (A in l/g-mol-sec.)	E (k cal.)	Temperatur Gebiet °C	Zahl der Temperaturen
Gasphase	6,1 ± 0,4	16,7 ± 0,6	79—150	9
Äthylalkohol	6,4 ± 0,6	16,4 ± 0,8	0—55	4
Essigsäure	5,0 ± 0,7	14,7 ± 1	25—70	4
Nitrobenzol	5,5 ± 0,3	15,1 ± 0,4	0—55	4
Schwefelkohlenstoff	6,2 ± 0,3	16,9 ± 0,5	0—35	3
Benzol	6,1 ± 0,4	16,4 ± 0,6	15—55	5
Tetrachlorkohlenstoff	6,7 ± 0,3	17,1 ± 0,4	0—55	5
Paraffin	7,1 ± 0,2	17,4 ± 0,3	— 1—172	7
Cyclopentadien	5,8 ± 0,5	16,2 ± 0,8	— 2—35	3

[3] *Benford*, *Kaufmann*, *Khambata* und *Wassermann*, J. chem. Soc. London **1939**, 381.

[4] Mh. Chem. **79**, 430 (1948); in dieser Arbeit finden sich auch Literaturzitate, die in der vorliegenden Notiz nicht erwähnt sind.

Zur Struktur der Polysiloxene.

(Kurze Mitteilung.)

Von

H. Mark.

Aus dem Polytechnic Institute of Brooklyn*.

(Eingelangt am 25. Febr. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 28. Febr. 1952.)

Es ist eine auffällige Erscheinung, daß hochmolekulare, lineare Makromoleküle von Dimethyl- und Diäthylsiloxen nicht jene mechanischen Eigenschaften zeigen, welche für andere Polymere charakteristisch sind. Polystyrol mit einem Molekulargewicht von etwa 500000 ist bei Zimmertemperatur ein hartes, festes und widerstandsfähiges Material, Polyisobutylen ist ein dehnbarer, nerviger und zäher Kautschuk, während lineare Polysiloxene von hohem Molekulargewicht ölige oder wachsige Substanzen sind, die keinerlei hervorragende mechanische Eigenschaften besitzen. Da der experimentelle Nachweis für den linearen Charakter und das hohe Molekulargewicht dieser Präparate bisher nicht besonders verläßlich war, wurden drei Polysiloxene aus völlig reinen Dimethyl- bzw. Diäthylsilanolen bereitet, so daß weniger als 0,1% Vernetzung bestehen konnte. Zwei dieser Präparate waren Öle, das dritte ein Wachs. Lösungen in Benzol und Octamethyltetrasiloxen wurden hergestellt und Viskosität, osmotischer Druck und Lichtzerstreuung wurden bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen gemessen. Die Meßergebnisse wurden in konventioneller Weise ausgewertet und es wurde gefunden, daß die Molekulargewichte der drei Substanzen 100000, 166000 und 820000 waren. Die μ-Werte sprechen für schlechte Löslichkeit in Benzol und für sehr gute Löslichkeit in dem tetrameren Siloxen. Trotzdem sind die Viskositätszahlen und die aus der Dissymmetrie der Lichtzerstreuung hergeleiteten Dimensionen in beiden Lösungsmitteln einander sehr ähnlich.

Diese Anomalien sowie die Abwesenheit mechanischer Widerstandsfähigkeit kann im Hinblick auf die starke Tendenz zur Bildung größerer Ringe dadurch erklärt werden, daß die bisher als linear angenommenen Ketten in Wirklichkeit aus zyklischen Gliedern von je 50 bis 60 Monomeren bestehen, die miteinander in der gleichen Weise verbunden sind wie die ringförmigen Glieder einer gewöhnlichen Kette. Hochmolekulare Ketten aus miteinander verwachsenen Ringen, deren jeder ein Molekulargewicht von etwa 5000 besitzt, sollten in Lösung gerade jenes Verhalten zeigen, das bei den drei erwähnten Polymeren gefunden wurde.

Wir möchten daher als Klärung für das auffallende Verhalten unvernetzter Polysiloxene das Vorliegen von aus relativ großen Ringen gebildeter Ketten vorschlagen.

* 99 Livingston Street, Brooklyn, N. Y.

Zur Kenntnis des Coronens.

II. Kurze Mitteilung: Über ein Coronenchinon-1,2.

Von

A. Zinke und R. Ott.

Mikroanalysen: **M. Sobotka und R. Kretz.**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 19. März 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 27. März 1952.)

In der I. Mitteilung dieser Reihe, die zeitlich schon ziemlich weit zurückliegt, beschrieben *A. Zinke*[1] und Mitarbeiter unter anderem ein Coronenchinon, das sie durch Oxydation des Kohlenwasserstoffs in schwefelsaurer Suspension mit Chromsäureanhydrid erhielten. Die Ausbeuten waren mäßig, die Verbindung wurde auch nicht rein erhalten, die Analysenwerte lagen zwischen den für ein Mono- und ein Di-Chinon berechneten.

Durch Abänderung der Versuchsbedingungen ist es nicht nur gelungen, die Ausbeute fast quantitativ zu gestalten, sondern auch ein reines, einheitliches Produkt zu gewinnen. Dieser Erfolg konnte dadurch erzielt werden, daß die Oxydation in nitrobenzolischer Lösung mit Natriumbichromat und Eisessig durchgeführt wurde. Das anfallende Rohprodukt bildet tiefdunkelviolettbraune, feine Nadeln, die durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol bzw. Sublimieren gereinigt werden können. Sie küpen orangefarben, wobei jedoch nicht das gesamte Reduktionsprodukt in Lösung geht. Die Verbindung gibt eine der *Bamberger*schen Reaktion[2] für o-Chinone ähnliche Farbreaktion. Daß sie noch das Coronengerüst enthält, beweist das Ergebnis der Zinkstaubdestillation, die wieder zu Coronen führt.

Mit o-Phenylendiamin in siedendem Eisessig — oder besser Nitrobenzol + Eisessig — entsteht ein sauerstofffreies Diazin, wobei Farbaufhellung eintritt; es kristallisiert in ockergelben Nadeln.

In siedendem Essigsäureanhydrid wird das Chinon bei Zusatz von Zinkstaub reduziert. Man erhält ein Diacetyl-dioxy-coronen.

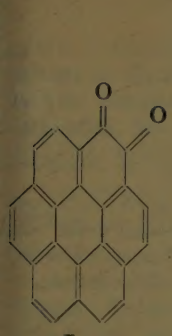
Diese Befunde sprechen dafür, daß das oben beschriebene Coronenchinon ein o-Chinon der Formel I (a oder b) ist. Peri-Stellung der Carbonyle ist wenig wahrscheinlich, da die Reaktion mit o-Phenylendiamin in diesem Falle zu einem Siebenring führen müsste. Dem Diazin kommt demnach Formel II, dem Acetylprodukt Formel III zu.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

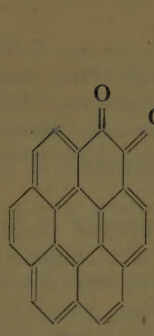
---

[1] *A. Zinke, F. Hanus* und *O. Ferrares* †, Mh. Chem. 78, 343 (1947).

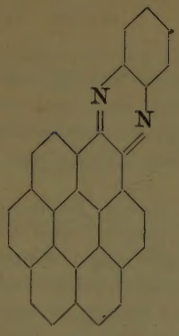
[2] *E. Bamberger*, Ber. dtsch. chem. Ges. 18, 865 (1885).



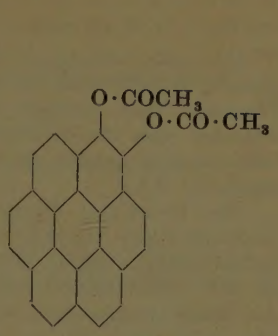
Ia



Ib



II



III

Experimenteller Teil.

Coronenchinon-1,2 (I).

Zur siedenden Lösung von 1 g Coronen in 30 ccm Nitrobenzol + 5 ccm Eisessig tropft man im Verlaufe von 1 Std. eine Lösung von 4 g Natriumbichromat in 30 ccm Eisessig zu, wobei sich sofort das Chinon in dunklen Nadeln abzuscheiden beginnt. Die heiße Lösung wird dann noch mit weiteren 30 ccm Eisessig versetzt und erkalten lassen. Die dunklen Nadeln werden abgesaugt, erst mit Eisessig, dann mit warmer verd. Schwefelsäure und schließlich mit heißem Wasser gründlich gewaschen. Ausbeute 1 g. Die Reinigung kann durch Sublimieren im CO_2-Strom im Vak. (12 mm) oder durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol erfolgen.

Coronenchinon-1,2 bildet lange, feine, dunkelviolettbraune bis fast schwarze Nadeln, die beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen ab 400° sich noch dunkler färben und bis 460° verkohlen. Ab etwa 340° sublimiert es. In kaltem Nitrobenzol, Pyridin und Dioxan ist es wenig, in der Hitze gut, mit dunkelroter Farbe löslich. Anilin löst schon in der Kälte gut. Konz. Schwefelsäure löst in der Kälte sofort mit olivgrüner Farbe, die bei starkem Erhitzen über Blaugrün in Blauviolett übergeht. Es küpt orangefarben unter Ausscheidung gelber kristalliner Flocken; aus der Küpe läßt sich das Chinon wieder ausblasen. Eine feine Suspension des Chinons in siedendem Alkohol gibt auf Zusatz eines Tropfens Natronlauge eine intensive Gelbfärbung mit grüner Fluoreszenz, die beim Schütteln mit Luft in Violettrot ohne Fluoreszenz übergeht. Durch Stehen ohne Luftzutritt und nachträgliches Schütteln mit Luft läßt sich der Vorgang mehrmals wiederholen, bis schließlich bleibende Violettfärbung eintritt.

Zur Analyse wurde das Rohchinon umgeküpt, aus Nitrobenzol umkristallisiert und im Vak. (12 mm Hg) im CO_2-Strom sublimiert.

$C_{24}H_{10}O_2$ (330,32). Ber. C 87,26, H 3,05.

Gef. C 86,89, H 3,18.

Das Zinkstaubdestillationsprodukt, gelbe Nadeln, erwies sich durch Schmp., Mischschmp. und Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure als Coronen. Der Kohlenwasserstoff löst sich in kalter konz. Schwefelsäure wenig, in warmer gut mit gelbgrüner Farbe, bei starkem Erhitzen tritt auch blaue Fluoreszenz auf.

Diazin (II).

Die heiße Lösung von 0,1 g Coronenchinon in 10 ccm Nitrobenzol + 5 ccm Eisessig versetzt man mit einer Lösung von 0,1 g o-Phenylendiamin in 10 ccm Eisessig. Nach wenigen Sek. hellt sich die dunkelrote Lösung auf und es scheiden sich dunkelockergelbe, kleine Nadeln ab. Man kocht kurz auf, läßt erkalten, saugt ab und wäscht mit wenig Nitrobenzol und Alkohol. Ausbeute 0,1 g.

Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisieren aus wenig Nitrobenzol (hellrotbraune, kugelige Kristalle) und viel Pyridin (dunkelockergelbe bis hellrotbraune, kleine Nädelchen). Schmp. 362° (unkorr.) nach Sintern ab 348°. Das Diazin sublimiert leicht bei etwa 300°, ist in Nitrobenzol in der Kälte wenig, heiß sehr leicht, in siedendem Pyridin ziemlich, rotgelb mit grüngelber Fluoreszenz löslich. Kalte Schwefelsäure löst sofort mit smaragdgrüner Farbe, die beim Erhitzen in leuchtend Blaugrün umschlägt.

$C_{30}H_{14}N_2$ (402,43). Ber. C 89,53, H 3,51, N 6,96.

Gef. C 89,19, H 3,58, N 7,11.

Reduzierende Acetylierung des Coronenchinons-1,2.

In die siedende Suspension von 0,1 g fein gepulvertem Coronenchinon in 10 ccm Essigsäureanhydrid trägt man Zinkstaub ein. Die Lösung färbt sich hellgelb und nimmt grüne Fluoreszenz an. Nach 2stündigem Sieden läßt man erkalten, filtriert die ausgeschiedenen gelben Kristalle ab und extrahiert den Rückstand mit Dioxan. Eine weitere Menge des Acetylproduktes kann aus der Essigsäureanhydrid-Mutterlauge durch Kochen mit Wasser gewonnen werden. Zur Reinigung kristallisiert man aus Essigsäureanhydrid oder Dioxan-Wasser oder Eisessig-Wasser um.

Ockergelbe, zu Büscheln vereinigte Nädelchen, Schmp. 291° (u. Ze s.). Essigester, Eisessig und Aceton lösen auch in der Siedehitze wenig, heißes Benzol, Xylol, Nitrobenzol, Dioxan leicht. In Pyridin ist es schon in der Kälte leicht löslich, jedoch tritt bei Wasserzusatz sehr rasch Verseifung ein. In konz. Schwefelsäure löst es sich in der Kälte langsam mit olivgrüner Farbe.

$C_{28}H_{16}O_4$ (416,41). Ber. C 80,76, H 3,87.

Gef. C 80,21, H 4,10.

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien I, Dr.-Ignaz-Seipel-Platz 2. — Verlag: Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. F. Galinovsky, Wien IX, Währingerstraße 38. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

Seite

Patat, F., E. Cremer und **O. Bobleter.** Zur Kinetik der „Polykondensation" von Äthylenoxyd an Phenole 322

Klemenc, A. Zur Kenntnis der Salpetersäure. X. 334

Schmid, H. und **A. Woppmann.** Kinetik und Mechanismus der Diazotierung. IV. 346

Hüttig, G. F. und **A. Vidmajer.** Sinterkörper aus Eisen 365

Gorbach, G., M. Vicari und **G. Dedic.** Zur Kenntnis der Hemmstoffbildung und des Hemmstoffes von *Aspergillus clavatus* und *Penicillium expansum* 377

Müller, A., E. Šrepel, Eugenie Funder-Fritzsche und **F. Dicher.** Aza- und Diaza-cycloalkane 386

Riemschneider, R. Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen und verwandten Verbindungen. Mitt. X. 394

Wessely, F. und **H. Jungwirth.** Über die Einwirkung von Natriumamid auf organische Verbindungen 406

Abel, E. Über die Selbstzersetzung von Wasserstoffsuperoxyd 422

Abel, E. Über die Azid-Jod-Reaktion. III. 440

Dobrowsky, A. Über eine einfache Arecolinsynthese 443

Stampfer, H. Über den Druck in der Explosions- und Diffusionsflamme 448

Locker, A. und **H. Siedek.** Zur Frage der durch Lebergewebe bewirkten Umwandlung von Pestox III in einen aktiven Cholinesterase-Inhibitor 455

Kleinerth, Th. und **Ph. Wurm.** Löslichkeitsuntersuchungen im wäßrigen System H_2SO_4—Na_2SO_4—$CaSO_4$ 459

Klamann, D. und **F. Drahowzal.** Zur Kenntnis der Sulfosäureester. VI. 463

Pilz, W. Über die analytische Verwendung von Trithiokohlensäure. 2. 471

Wobisch, F. und **J. Schneyder.** Kolorimetrischer Nachweis von Holunderbeerfarbstoff im Wein 478

Broda, E., H. Fabitschowitz und **T. Schönfeld.** Einfache Emaniermethode zur Herstellung reinster Radioblei- und Radiowismutlösungen 482

Gagliardi, E. und **R. Pietsch.** Über die Fällbarkeit des Iridiums und Rhodiums und eine Trennung Palladium—Iridium mit Thioformamid 487

Schlögl, K., F. Wessely und **G. Korger.** Zur Kenntnis der Hydantoinpeptide 493

Pailer, M., K. Schneglberger und **W. Reifschneider.** Synthesen von Verbindungen mit konstitutioneller Beziehung zum Emetin. II. Mitt. 513

Pailer, M. und **W. Brandstetter.** Synthesen von Verbindungen mit konstitutioneller Beziehung zum Emetin. III. Mitt. 523

Skrabal, A. Von den unabhängigen Reaktionen 530

Vogl, O. und **M. Pöhm.** Reduktion von Aminosäuren zu Aminoalkoholen mittels Lithiumaluminiumhydrid 541

Wassermann, A. Die Dimerisierung des Cyclopentadiens 543

Mark, H. Zur Struktur der Polysiloxene (Kurze Mitt.) 545

Zinke, A. und **R. Ott.** Mikroanalysen: **M. Sobotka** und **R. Kretz.** Zur Kenntnis des Coronens. II. Kurze Mitt. 546

FILED IN STACKS

Acta Chemica Scandinavica

Herausgegeben von den chemischen Gesellschaften in Dänemark, Finnland, Norwegen und Schweden

Hauptredakteur:
Professor Karl Myrbäck, Biokemiska Institutet, Stockholm 6, Schweden

Sekretär:
Fil. lic. Håkan Winberg, R 551, Södertälje, Schweden

Redaktionsausschüsse:

Dänemark: J. A. Christiansen (Pres.), N. Bjerrum, S. K. Hagen, K. A. Jensen, A. Langseth, K. Linderstrøm-Lang, K. J. Pedersen. — Finnland: A. I. Virtanen (Pres.), K. Buch, P. Ekwall, S. Kilpi, N. J. Toivonen, E. Tommila. — Norwegen: O. Hassel (Pres.), A. Følling, M. G. Raeder, N. A. Sørensen. — Schweden: K. Myrbäck (Pres.), H. Erdtman, J. A. Hedvall, G. Hägg, E. Larsson, H. Theorell, A. Tiselius, A. Ölander.

Band 1 (1947) 973 Seiten, **Band 2** (1948) 961 Seiten,
Band 3 (1949) 1479 Seiten, **Band 4** (1950) 1634 Seiten.

Bezugspreis pro Jahr $ 8.50 zuzüglich Postgebühren

Von den bisher erschienenen Bänden ist nur eine geringe Restauflage erhältlich. Bestellungen können durch jede Buchhandlung oder bei Einar Munksgaard, Nörregade 6, Kopenhagen, Dänemark, erfolgen.

SPRINGER-VERLAG IN WIEN I

Mikrochemie

vereinigt mit

Mikrochimica Acta

Unter Mitwirkung hervorragender in- und ausländischer Fachleute

herausgegeben von

A. A. Benedetti-Pichler, New York; **G. Blix**, Uppsala; **C. Duval**, Paris; **F. Feigl**, Rio de Janeiro; **J. Heyrovský**, Praha; **P. L. Kirk**, Berkeley; **H. Lieb**, Graz; **F. Schneider**, New York; **R. Strebinger**, Wien; **C. L. Wilson**, Belfast; **M. K. Zacherl**, Wien

Schriftleitung: **M. K. Zacherl**, Wien

Soeben erschien:

Band XXXIX, Erstes Heft
(Abgeschlossen im Februar 1952)

Mit 11 Textabbildungen. 116 Seiten. S 68.—, DM 14.—, $ 3.35, sfr. 14.60

Inhalt: **Kainz, G.** und **A. Resch.** Mikrobestimmung von Chlor und Brom in organischen Substanzen mittels Kaliumaufschlusses. III. — **Balicza, H.** und **O. Kaufmann.** Die Bestimmung des Fluorgehaltes von Heuproben aus rauchgasgeschädigtem Gebiet. — **Balicza, H.** und **O. Kaufmann.** Die Bestimmung des Fluorgehaltes gesunder und kranker Rinderzähne und Kieferknochen. — **Beck, G.** Die percuprimetrische Titration von normalen und pathologischen Serumeiweißen. — **Gysel, H.** Prozenttabellen organischer Verbindungen. — **Flaschka, H.** Über Mikrotitrationen mit Äthylendiamintetraessigsäure. I. — **Sobel, A. E.** and **A. Hanok.** Ultra Micro Quantitative Analysis in Clinical Laboratories. — **Biles, J. A.** A Correlation of the Refractive Index to the Melting Point and Molecular Weight of Some Organic Compounds. — **Goldberger, H.** und **M. Pöhm.** Zur Mikroanalyse von hygroskopischen Flüssigkeiten. — **Kainz, G.** und **A. Resch.** Über den Reaktionsvorgang beim Kaliumaufschluß organischer Substanzen. IV. — **Kofler, W.** Über zwei Spezial-Kofler-Heizbänke und ihre Anwendung. — **Haberlandt, H.** Neue geochemische Untersuchungen im Gebiet von Bad Gastein. — **Flaschka, H.** und **A. Holasek.** Mikrotitrationen mit Äthylendiamintetraessigsäure. II. Die Bestimmung kleiner Phosphatmengen. — Mitteilungen aus mikrochemischen Gesellschaften. — International Congress on Analytical Chemistry, 1952. — Buchbesprechungen. — Abkürzungen — Abbreviations — Abréviations.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

Printed in Austria